FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

149. BAND
ERSTES UND ZWEITES HEFT
MIT 31 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.
Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 149 — Heft 1/2

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Prof. Dr., Dr. h. c. Wilhelm Klemm zum 60. Geburtstag (mit Bild) . . 1

Asmus, E., und **H.-F. Kurandt,** Über die photometrische Bestimmung von Pyridin, β- und γ-Picolin in Teerbasenfraktionen. Mit 5 Textabbildungen 3

Eberius, E., Die Ursache des Farbumschlages der Zinktitration nach Urbasch. Mit 3 Textabbildungen 16

Ensslin, F., H. Dreyer und **O. Lessmann,** Methoden zur Quecksilberbestimmung in Erzen und Hüttenprodukten. Mit 1 Textabbildung 25

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. III. Mitteilung. Die Bestimmung des P_2O_5-Gehaltes von Metall-Orthophosphatlösungen. Mit 1 Textabbildung. . . 29

Hahn, H., und **U. Viohl,** Über eine argentometrische Methode zur Bestimmung von Selen 40

Kaiser, H., und **H. Specker,** Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren 46

Mahr, C., und **W. Denck,** Gravimetrische Goldbestimmung 67

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

149. BAND

MIT 67 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 149. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Prof. Dr., Dr. h. c. Wilhelm Klemm zum 60. Geburtstag (mit Bild) . . 1

Asmus, E., und **H.-F. Kurandt,** Über die photometrische Bestimmung von Pyridin, β-, und γ-Picolin in Teerbasenfraktionen. Mit 5 Textabbildungen 3

Chatterji, A. C., and **H. Bhagwan,** Studies on Paper Chromatography. I. Factors affecting "R_f" and "S" Values in the Case of Impregnated Filter Papers 339

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part I: SNADNS Dyes in the Detection and Volumetric Determination of Thorium 270

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part II: Titrimetric Determination of Thorium with Versene using the SNADNS Dyes 328

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part III: Use of SNADNS Dyes in the Volumetric Determination of Fluorine 333

Eberius, E., Die Ursache des Farbumschlages der Zinktitration nach Urbasch. Mit 3 Textabbildungen 16

Ensslin, F., H. Dreyer und **O. Lessmann,** Methoden zur Quecksilberbestimmung in Erzen und Hüttenprodukten. Mit 1 Textabbildung 25

Erdey, L., und **G. Rády,** Komplexometrische Eisenbestimmung in Anwesenheit von Variaminblau als Indicator 250

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. III. Mitteilung. Die Bestimmung des P_2O_5-Gehaltes von Metall-Orthophosphatlösungen. Mit 1 Textabbildung. . . 29

Flaschka, H., und **R. Püschel,** Die komplexometrische Bestimmung von Zink und Cadmium in Anwesenheit größerer Mengen von Eisen. 185

Flaschka, H., und **F. Sadek,** Komplexometrische Titrationen in stärker saurem Medium. Rücktitration mit Wismutnitrat gegen Brenzcatechinviolett. . 345

Freier, R., und **G. Resch,** Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Hydrazinkonzentrationen im Wasser. Mit 2 Textabbildungen. 177

Hahn, F. L., und **R. Luckhaus,** Ein vorzügliches Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphat und Arsenat. 172

Hahn, H., und **U. Viohl,** Über eine argentometrische Methode zur Bestimmung von Selen. 40

Kaiser, H., und **H. Specker,** Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren 46

Kolšek, J., M. Perpar und **A. Rauschl,** Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thiophen im Benzol. Mit 2 Textabbildungen 321

Mahr, C., und **W. Denck,** Gravimetrische Goldbestimmung 67

Oelschläger, W., Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Heu und anderen pflanzlichen Substanzen. Mit 1 Textabbildung 190

Petzold, A., Notizen zur Cerimetrie. I. Die cerimetrische Titration sehr kleiner Mengen zweiwertigen Eisens in Gegenwart einiger oxydabler Ionen . . 258

Seite

Pfeiffer, H., und **H. Diller,** Erfahrungen in der toxikologischen Analyse, insbesondere mit dem Verfahren von Feldstein und Klendshoj. Mit 3 Textabbildungen 264

Pohl, F. A., Zur photometrischen Bestimmung von Brom als Tetrabromfluorescein. Mit 4 Textabbildungen 68

Salgó, É., J. Kis und **J. Morvay,** Photometrische Bestimmung des Adrenalins mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid. Mit 1 Textabbildung . . . 355

Sastri, M. N., and **Ch. Kalidas,** Rapid Volumetric Method for the Estimation of Iron in Presence of Interfering Ions 181

Schäfer, H., und **F. Schulte,** Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XVI. Studie zur photometrischen Bestimmung des Niobs als Peroxyverbindung. Mit 5 Textabbildungen 73

Specht, F., Über die Untersuchung des Flußspats und über einen Vorschlag für die Aufstellung einer deutschen Standardmethode für die Flußspatanalyse 85

Specker, H., und **E. Bankmann,** Beitrag zur Aluminium-Galliumtrennung. Mit 1 Textabbildung 97

Svach, M., Über die Anwendung des Brenzcatechinsulfophthaleins in der colorimetrischen Analyse. I. Photometrische Wismutbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 325

Svach, M., Über die Anwendung des Brenzcatechinsulfophthaleins in der colorimetrischen Analyse. II. Photometrische Thoriumbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 414

Svach, M., Über die Anwendung des Brenzcatechinsulfophthaleins in der colorimetrischen Analyse. III. Photometrische Kupferbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 417

Tišler, M., 4-Phenylthiosemicarbazid als Reagens zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. Mit 1 Textabbildung 164

Verma, M. R., V. M. Bhuchar and **R. Dass,** A Modified Method for the Assay of Arsenical Insecticides. Part I: Paris Green. With 1 figure in the text 401

Verma, M. R., V. M. Bhuchar and **R. Dass,** Analysis of Arsenical Insecticides. Part II: Iodimetric Determination of Copper, Arsenate and Arsenite . 407

Wehber, P., Chelatometrie. IV. Das Zersetzungsprodukt von Bindschedlers Grün als Redoxindicator. 1. Komplexometrische Bestimmung von Eisen(III)-salz 161

Wehber, P., Chelatometrie. V. Das Zersetzungsprodukt von Bindschedlers Grün als Redoxindicator. 2. Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) mit Eisen(III)-salz 241

Wehber, P., Chelatometrie. VI. Zur Bestimmung größerer Kupfer(II)-Ionenkonzentrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) 244

Wehber, P., Chelatometrie. VII. Das Problem der Pufferung. Die Verwendung von Hexamethylentetramin (Urotropin) und von Monochloressigsäure für komplexometrische Titrationen 419

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Der Nachweis des Palladiums mit Laurylmercaptan 101

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse (D. V. Evans und D. Johnston; H. Svejda; R. Ricard; F. Rost; G. A. Monnot; S. Landergren und W. Muld; M. F. Hasler, E. Davidson, H. Orr und W. H. Barry; G. Winkler; W. Marti; R. K. Brehm und V. A. Fassel; J. Junkes und E. W. Salpeter; L. M. Rientsma und J. B.

Seite

Westerdijk; E. Golling; G. Holdt; N. W. H. Addink; H.-J. Eichhoff und E. Mainka; H. Kaiser und F. Rosendahl; G. Hansen; H. Gantzckow; D. Kandler und D. Jentzsch; M. E. Heros und L. M. Amy) 103
Flammenphotometrie (P. Porter und G. Wyld; A. Fink) 111
Ultrarotspektroskopie (V. C. Farmer; U. Schiedt und H. Reinwein; A. N. Terenin, N. G. Jaroslavsky, A. W. Karjakin und A. I. Sidorova; M. P. Groenewege und H. A. van Vucht; E. Fahr und W. P. Neumann; H. Kamada und S. Tanaka; A. K. Presnell; F. Pristera und A. Castelli) . . 112
UV-Spektrophotometrie (W. F. Hamner, N. Hadden und W. M. Padgett II) 114
Röntgenspektroskopie (R. Castaing und A. Guinier; E. Lüscher) 115
Refraktometrische Analyse ternärer Systeme (B. V. Ioffe und A. G. Moračevskij) 115
Polarographie (R. Kalvoda, O. Mach und J. Doležal; R. Kalvoda und J. Macků; W. J. P. Neish) 116
Bestimmung der isotopischen Massen und Häufigkeiten mit Hilfe der Massenspektrometrie (A. O. Nier) 116
Quecksilberzelle zur kathodischen Trennung von Elementen (D. P. Lazarević; D. Melaven). Mit 1 Textabbildung 117
Potentiometrische Titrationen (J. Dévay und M. Triznyai; S. K. Sinha; S. K. Sinha; H. P. Gregor und K. Sollner) 117
pH-Messung (N. Landqvist; D. O. Jordan; M. Dole) 118
Säulenchromatographie (E. W. Malmberg; L. L. Ramsay und W. I. Patterson; D. Sorcina; P. B. Moseley, A. L. LeRosen und J. K. Carlton) . . . 119
Papierchromatographie (N. C. Ganguli; Q. Fernando; W. F. Pickering und E. B. Jacobs; W. F. Pickering; T. Barnabas und J. Barnabas; J. G. Surak und R. J. Martinovich; L. Rutter; K. V. Giri; J. Barnabas und G. V. Joshi; G. G. Blake; P. H. Monaghan, P. B. Moseley, T. S. Burkhalter und O. A. Nance; H. C. Ehrmantraut und A. Weinstock; G. Zimmermann) 119
Chromatographische Trennungen anorganischer Ionen (B. N. Sen) 122
Papierelektrophorese (W. Grassmann und K. Hannig; H. Svensson und I. Brattsten; I. Brattsten; A. M. Crestfield und F. W. Allen; G. Werner; G. Werner und O. Westphal; Th. Wieland und G. Pfleiderer; Th. Wieland und E. Fischer; G. Werner; P. G. Ackermann, G. Toro und W. B. Kountz; H. G. Kunkel und R. J. Slater; K. Macek und R. Přibil; H. G. Kunkel; M. Maki; A. Kamamura, H. Okamura und N. Kaneko; A. Kawamura und H. Okamura; M. Maki). Mit 6 Textabbildungen 123
Aufbau, Wirkungsweise und analytische Anwendbarkeit von Ionenaustauschern (H. Specker; H. Specker und Mitarb.) 128
Präzisionscolorimetrie (C. N. Reilley und C. M. Crawford; R. Bastian; A. Ringbom und K. Österholm; A. Ringbom und Mitarb.). Mit 1 Textabbildung 129
Ringofenmethode zur qualitativen und halbquantitativen anorganischen Analyse (H. Weisz; C. A. Bank und W. van der Eijk) 1 1
Umschlag von Indicatoren in gefärbten Lösungen (K. Lindner) 1 1
Retoxtitrationen mit Luminescenzindicatoren (L. Erdey und I. B zá ; L. Erdey; L. Erdey und I. Buzás; L. Erdey und I. Buzás; L. Erdey und I. Buzás; L. Erdey und I. Buzás) 1 1
Einfluß der Verunreinigungen von Urtitersubstanzen (F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und R. Escobar-Godoy) 133
Bestimmung von Schwefelsäure und Salzsäure nebeneinander (T. Higuchi und C. R. Rehm) 133
Verwendung von Eisen(II)-perchlorat bei der Titration in Eisessig (O. N. Hinsvark und K. G. Stone) 134
Komplexone und ihre Bedeutung in der analytischen Chemie (D. I. Sinjakova; F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bonza; J. Faucherre; R. Přibil) 134
Komplexon IV (R. Přibil; R. Přibil, Z. Roubal und E. Svátek; R. Přibil; Z. Šír und R. Přibil; R. Přibil; R. Přibil und P. Schneider; W. F. Pickering) 135

Seite

Neue Komplexone (R. P. Lastovskij, Ju. I. Vajnštejn, N. M. Djatlova, V. Ja. Temkina und I. D. Kolpakova) 137
Komplexometrische Titrationen (J. Kinnunen und B. Wennerstrand; J. Kinnunen und B. Wennerstrand) 137
Stabilität von Ammoniumpurpurat (Murexid) (F. W. Diggins) 138
Analytische Anwendbarkeit von Polyphosphorsäuren als Komplexbildner statt Trilon B (L. Jankovits) 138
Anwendungen von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol als analytischem Reagens (K. L. Cheng und R. H. Bray) 138
Titrationsmethoden mit Kupfer(III)-perjodat oder Kupfer(III)-tellurat (D. A. Keyworth und K. G. Stone; G. Beck) 139
Überblick über die bisher bearbeiteten Anwendungsmöglichkeiten von Thioacetamid (H. Flaschka; H. Flaschka) 139
Verhalten von Oxin, 2-Methyl-oxin, 5-Nitroso-oxin und 2-Methyl-5-nitroso-oxin (R. G. W. Hollingshead; R. G. W. Hollingshead) 140
Verwendung von 5-Nitroso-oxin (8-Oxy-5-nitrosochinolin) (H. Irving, R. G. W. Hollingshead und G. Harris) 140
Physikochemische Betrachtungen zu Metallfällungen und -trennungen (C. E. A. Shanahan) 140
Rückgewinnung des Chloroforms, das bei Dithizonextraktionen Verwendung gefunden hat (J. B. Mullin und J. P. Riley) 140
Gleichmäßiges Sieden bei der Vakuumdestillation (A. Rose und W. W. Sanders) 140
Mikrobürette (M. R. Verma und V. M. Bhuchar). Mit 1 Textabbildung . . 141
Schwefelwasserstoffapparate (P. Heath; J. T. Stock und P. Heath; L. C. W. Baker und J. E. Stouffer). Mit 1 Textabbildung 141
Potentiometrische Titrationen an der „Wasserstoffperoxydelektrode" (I. E. Flis; I. E. Flis und Ž. L. Vert; I. E. Flis) 195
Theorie und Anwendung der Komplexbildner (M. Soliva; K. B. Jacimirskij) 196
Reaktionen von für Eisen und Wismut spezifischen, funktionell-analytischen Gruppen (N. M. Turkevič) 197
Einfluß des Molekülbaues eines Oxims auf die Eigenschaften seiner Metallverbindungen (V. M. Peškova) 198
Absorptionsgefäß zur Vermeidung von Fehlerquellen bei der Gasanalyse nach dem Orsat-Verfahren (H. Scholz). Mit 1 Textabbildung 198
Anwendung eines Katharometers in der Gasanalyse (R. V. Coxon, P. G. Banister und R. H. Kay; A. Shakespear) 198
Unbewußte individuelle Schätzungsanomalien beim Wägen (H. Gysel) . . 199
Verbesserung der Soxhlet-Extraktionsapparatur (K. Schwarz). Mit 1 Textabbildung 199
Reproduzierbarkeit bei analytischen Waagen (R. A. Johnson und C. B. Graham jr.) 199

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Bestimmung von Wasser mit dem Karl-Fischer-Reagens (E. D. Peters und J. L. Jungnickel) 141
Alkalimetalle (O. Tomíček und R. Pulpán; H. J. Cluley; W. Geilmann und W. Gebauhr; M. Kohler; K. Sporek und A. F. Williams; J. de la Rubia-Pacheco und F. Blasco-López-Rubio; B. Varga; V. E. Pluščev und B. G. Koršunov; N. A. Tananaev und E. P. Harmasch; R. W. Feldman; E. Pungor und E. E. Zapp) 142
Kupfer (F. Sierra und C. Abrisqueta; R. B. Martin; R. T. Pflaum, A. I. Popov und N. C. Goodspeed; L. M. Melnick und H. Freiser; M. Aven und H. Freiser; L. M. Melnick, H. Freiser und H. F. Beeghly; P. F. Wyatt) . . 145
Silber (B. Gehauf und J. Goldenson; D. N. Sunderman und W. W. Meinke) 148
Gold (F. L. Hahn; P. Krumholz und H. Watzek) 149
Fluorimetrischer Nachweis und Bestimmung von Beryllium (Z. Holzbecher; Z. Holzbecher; Z. Holbecher) 149

Seite

Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Eriochromschwarz T bei verschiedenen p_H-Werten (A. Young, T. R. Sweet und B. B. Baker) 150
Störung der komplexometrischen Calcium- und Magnesiumbestimmung durch Phosphat-Ionen (R. E. Collier) 151
Flammenphotometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Strontium in Lösung (A. E. Taylor und H. H. Paige) 151
Cadmium (M. R. Verma und S. D. Paul; A. K. Majumdar und A. K. De) . . 151
Heterometrische Bestimmungen von Quecksilber und Mercaptobenzthiazol (M. Bobtelsky und E. Jungreis) 152
Bestimmung von Quecksilber in Erzen und Hüttenprodukten (H. Dreyer und O. Lessmann; H. Fischer und G. Leopoldi; F. Ensslin, H. Dreyer und O. Lessmann) 152
Mikrobestimmung von Quecksilber und Wismut (H. Gotô und S. Suzuki) . 153
Bor (E. C. Cogbill und J. H. Yoe) 153
Aluminiumnachweis mit „Aluminon" (S. B. Smith und J. M. Shute) . . . 154
Seltene Erden (J. Loriers; J. Loriers und D. Carminati; V. K. Iva und J. Loriers) 154
Empfindlicher Nachweis von Gallium (H. Onishi) 154
Cyanid (K. Jørgensen; J. Epstein) 155
Germanium (G. S. Deshmukh) 155
Zirkonium, Hafnium (K. Tsuji, M. Kageyama, S. Nakamura und T. Ueda; G. Banerjee; G. Banerjee; E. C. Olson und P. J. Elving; E. V. Gusjackaja und A. K. Rusanov; G. Krjuger, R. R. Švangiradze und T. A. Mozgovaja) 155
Thorium (G. S. Deshmukh; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; S. K. Datta und G. Banerjee; N. K. Dutt und A. K. Chowdhury; A. C. Neish; F. L. English; Ch. V. Banks und R. J. Davis; E. N. Jenkins) 157
Cyanid (M. O. Baker, R. A. Foster, B. G. Post und T. A. Hiett; W. N. Aldridge; M. W. Tamele, L. B. Ryland und V. C. Irvine) 200
Photometrische Bestimmung des Siliciums (M. Jean) 200
Blei (W. Hubicki, B. Frank und J. Trau; W. Hubicki, B. Frank, Cz. Dziewaltowski und K. Sykut) 201
Spektrophotometrische Bestimmung von Blei, Silber, Quecksilber, Cadmium und Arsen(III) (E. Sudô) 201
Titan (Ch. Venkateswarlu, M. S. Das und V. T. Athavale; E. I. Krylov, V. S. Kolevatova und V. A. Samarina; P. Szarvas und B. Csiszár; J. H. Yoe und A. R. Armstrong; F. Buscaróns und J. L. Marín-Malumbres; F. Buscaróns und J. L. Marín-Malumbres; C. E. Crouthamel, B. E. Hjelte und C. E. Johnson; C. E. Crouthamel und C. E. Johnson) 201
Nachweis und quantitative Bestimmung von Nitrit (K.-H. Boltze und H. Katzmann) 204
Trennung kleiner Mengen Arsen, Kupfer und Wismut von Blei und Zink (N. Strafford, P. F. Wyatt und F. G. Kershaw) 205
Zusammensetzung von Triphenylselenoniumjodobismutit (M. Shinagawa, H. Matsuo und M. Yoshida) 205
Vanadium (V. L. Zolotavin; H. V. Malmstadt und C. B. Roberts; P. Arthur und J. F. Donahue; V. A. Nazarenko und E. A. Birjuk; L. Szebellédy und M. Ajtai; I. P. Alimarin; A. P. Winogradov; I. P. Alimarin und V. G. Krjukov; G. S. Deshmukh) 205
Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser (Turbinenkondensat) (D. Parkhouse; E. C. Potter; D. Parkhouse) 207
Bestimmung elementaren Schwefels in Acetonlösungen (D. A. Skoog und J. K. Bartlett; J. K. Bartlett und D. A. Skoog) 207
Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in Gasen (F. Čůta und Z. Burianec; L. W. Winkler). Mit 1 Textabbildung 208

Seite

Thiosulfat (H. S. Gowda, K. Bhaskara Rao und G. Gopala Rao; R. Lang und H. Kurtenacker; B. Singh und R. Singh) 209
Selen (K. Rowley und E. H. Swift; K. Rowley und E. H. Swift; J. S. McNulty; J. S. McNulty, E. J. Center und R. M. MacIntosh; D. J. Meier, R. J. Myers und E. H. Swift) 209
Chromat (M. Fujimoto; M. Fujimoto) 210
Molybdän (B. Ricca und G. d'Amore; Woy; M. Frey) 210
Wolfram (R. Vanossi; R. Vanossi; V. I. Kuznecov, V. N. Obožin und Je. S. Palšin) 211
Uran (I. Tsubaki; Gy. Almássy und M. Vigvári; H. A. Mahlman und G. W. Leddicotte) 212
Halogene (N. I. Goldstone; A. O. Gettler und L. Ellerbrook; J. M. Chilton und A. D. Horton; A. Kurtenacker und W. Jurenka; K. Kadič und Z. Řezáč; C. E. Shoemaker; J. L. Lambert und S. K. Yasuda; J. L. Lambert; H. Fukamauchi und S. Obata; P. S. Tutundžić, I. Doroslovački und O. Tatić) 213
Trennung und komplexometrische Bestimmung von Mangan (H. Flaschka und H. Abdine) 216
Eisen (K. M. Somasundaram und C. V. Suryanarayana; N. A. Gibson und R. A. White; N. A. Gibson und R. A. White; Y. Oka und M. Miyamoto; J. A. Dean und J. H. Lady; Y. Uzumasa und M. Nishimura; F. Buscaróns und J. L. Marín-Malumbres; F. G. Germuth) 216
Kobalt (H. Diehl und J. P. Butler; A. K. Babko und M. V. Korotun; H. Baron; A. Claassen und A. Daamen; S. V. Vaeck; S. V. Vaeck) 218
Sauerstoffsäuren des Phosphors (und Arsens) (L. Gachon; Maume, Dulac und Bouat; M. Lederer; J.-P. Ebel; Y. Volmar, J.-P. Ebel und Y. Fawzi Bassili; J.-P. Ebel; Y. Volmar, J.-P. Ebel und F. B. Jacoub; J.-P. Ebel und Y. Volmar; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; I. Berenblum und E. Chain; W. Dewald und H. Schmidt; H. Grunze und E. Thilo; W. Wieker; A. E. R. Westman, A. E. Scott und J. T. Pedley; J. Crowther; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; B. Sansoni und R. Klement; W. Grassmann und K. Hannig; B. Sansoni und R. Klement; H. Grunze und E. Thilo; J.-P. Ebel und Mitarb.; K. W. Gerritsma und J. C. Frederiks; J.-P. Ebel und Mitarb.; Westman, Crowther und Mitarb.; W. J. M. Holman; W. Dewald, H. Schmidt und K.-H. Neeb; R. N. Bell; R. N. Bell, A. R. Wreath und W. T. Curless; L. T. Jones; W. R. Cale; B. Raistrick, F. J. Harris und E. J. Lowe; W. Dewald; L. E. Netherton, A. R. Wreath und D. N. Bernhart; D. N. Bernhart und A. R. Wreath; D. N. Bernhart und A. R. Wreath; H. W. McCune und G. J. Arquette; H. A. Laitinen und L. W. Burdett; H. Weiser; A. J. Mabis und O. T. Quimby; O. T. Quimby, A. J. Mabis und H. W. Lampe; J.-P. Ebel und J. Colas; R. K. Schofield; G. Perlmann und H. Herrmann; G. Perlmann; K. H. Gustavson und A. Larsson; J. E. Courtois und R. Barré; R. Neu; W. Dewald und H. Schmidt). Mit 3 Textabbildungen 277
Die Bestimmung von Nickel und Nachweis von Kupfer und Eisen in Kobaltsalzen (J. Doležal und P. Hofmann; R. Kalvoda und J. Macků; R. Kalvoda, O. Mach und J. Doležal; J. Doležal und P. Hofmann) 292
Platinmetalle (W. M. MacNevin und O. H. Kriege; W. F. Harris und T. R. Sweet; P. Champ, P. Fauconnier und Cl. Duval; J. E. Currah, W. A. E. McBryde, A. J. Cruikshank und F. E. Beamish; H. Bode; S. C. Ogburn jr.; R. Gilchrist) 292

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Fortschrittsübersicht über Schnellmethoden der organischen Mikroanalyse (W. Schöniger) 293
Anwendung von Halogen-Kobalt(II)-acetat-Essigsäure als Reagentien in der qualitativen organischen Analyse (Ph. C. Daidone) 294

Seite

Ammoniumsulfamat als Ersatz für Bleidioxyd bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (A. S. Hussey, J. H. Sorensen und D. D. de Ford) 294
Bestimmung von Kohlenstoff und Fluor in organischen Verbindungen mit hohem Fluorgehalt (H. E. Freier, B. W. Nippoldt, P. B. Olson und D. G. Weiblen; H. S. Clark) 295
Radiokohlenstoff (A. M. Gaudin und H. E. Bergna; K. E. Wilzbach und W. Y. Sykes; K. E. Wilzbach, L. Kaplan und W. G. Brown; J. D. Gabourel, M. J. Baker und Ch. W. Koch; R. Belcher und G. Ingram; M. L. Karnovsky, J. M. Foster, L. I. Gidez, D. D. Hagerman, C. V. Robinson, A. K. Solomon und C. A. Villee; E. K. Gora und F. C. Hickey; W. W. Burr jr. und J. A. Marcia). Mit 4 Textabbildungen 296
Mikroanalytische Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen (W. Schöniger; W. Schöniger). Mit 1 Textabbildung 299
Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas (M. Fukuda) 300
Mikrobestimmung von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom in organischen Stoffen (M. Večeřa; M. Večeřa; M. Večeřa; M. Jureček und M. Večeřa). 300
Bestimmung von Sauerstoff (A. Lacourt; L. J. Moelants und W. Wesenbeek; L. Mázor) 300
Acidimetrische Mikrobestimmung des Schwefels (A. A. Sirotenko) 301
Mikro-Halogennachweis mit der Beilstein-Probe (H. Jurány). Mit 1 Textabbildung 302
Bestimmung der Halogene und des Schwefels in organischen Verbindungen (M. O. Koršun und M. N. Čumačenko) 302

2. Qualitative und quantitative Analyse

Anwendbarkeit der differentiellen Thermoanalyse zur Charakterisierung organischer Substanzen (H. Morita und H. M. Rice) 303
Bestimmung von Hydroxyl- und Aminoverbindungen mittels einer Chlor-36-Isotopenverdünnungsmethode (P. Sorensen) 303
Reproduzierbarkeit der Herstellung und Messung fester, mit ^{36}Cl indizierter Präparate (P. Sorensen) 304
Methoxylbestimmung (H. Gysel) 304
Mikroausführung des Apparates von Zerewitinoff zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs (H. C. Brown und O. Hafliger). Mit 1 Textabbildung 304
Statistischer Vergleich von drei Bestimmungsmethoden für organische Peroxyde (C. Ricciuti, J. E. Coleman und C. O. Willits; C. O. Willits, C. Ricciuti, H. B. Knight und D. Swern; D. Barnard und K. R. Hargrave; W. O. Lundberg und J. R. Chipault; D. H. Wheeler) 305
Bestimmung kleinster Mengen von Alkoholen in sehr verdünnten Lösungen (A. von Wacek und F. Zeisler; W. Fischer und A. Schmidt; R. Skrabal). Mit 1 Textabbildung 306
Bestimmung von Thiolen (Mercaptanen) und Disulfiden durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat (R. Cecil; R. Cecil und J. R. McPhee; R. Cecil) 307
Spektralphotometrische Bestimmung von Dialkylsulfiden (S. H. Hastings und B. H. Johnson; S. H. Hastings; H. V. Drushel und J. F. Miller; S. H. Hastings und B. H. Johnson) 308
Polarographie von 2,3-Dimercaptopropanol (P. Zuman, R. Zumanová und J. Teisinger) 309
Identifizierung sekundärer aliphatischer Amine (E. M. Plein und B. T. Dewey; E. M. Plein und B. T. Dewey) 310
Colorimetrische Bestimmung von Methylhydrazin (H. McKennis jr. und A. S. Yard; M. Pesez und A. Petit; P. R. Wood; G. S. Jamieson; I. M. Kolthoff) 310
Bestimmung des Farbtones von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (K. Yamaguchi, S. Fukushima, T. Tabata und M. Ito; K. Yamaguchi, M. Ito und K. Bando) 310

Seite

Chromatographische Trennung der Gemische von Fettsäuren, Mono-, Di- und Triglyceriden (P. Savary und P. Desnuelle; P. Savary und P. Desnuelle) 311
Analyse von Natriumsalzen einfacher organischer Säuren (E. Childers und G. W. Struthers) 312
Chromatographische Trennung nicht flüchtiger organischer Säuren (R. W. Scott; A. Saifer und I. Oreskes; J. W. Airan, G. V. Joshi, J. Barnabas und R. W. P. Master) 312
Papierchromatographische Trennung ungesättigter Fettsäuren (V. Kobrle und R. Zahradník; V. Kobrle und R. Zahradník; P. Savary und P. Desnuelle) 313
Reduktion von Nitroguanidin mit Titan(III)-chlorid in Gegenwart von Eisen(II)-salz in salzsaurer Lösung (W. W. Brandt, J. E. De Vries und E. St. Clair Gantz; P. D. Sternglantz, R. C. Thompson und W. L. Sawell) 313
Säulenchromatographische Trennung von Dinitrophenylaminoalkoholen (W. Grassmann, H. Hörmann und H. Endres) 314
Bestimmung von Chloressigsäuren (M. Jorge und J. R. Barceló) 314
Trennung normaler und verzweigter aliphatischer Dicarbonsäuren von C_2 bis C_{12} (H. Kalbe; A. J. P. Martin; E. C. Bate-Smith und R. G. Westall) 315
Nachweis und Bestimmung von Oxalat (Gy. Almássy und I. Desző; Gy. Almássy und I. Desző) 315
Chromatographische Trennung von Carbonsäuren (D. S. Kinnory, Y. Takeda und D. M. Greenberg; K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. R. Marshall; R. M. Bock und N.-S. Ling) 316
Mikroverfahren zur Bestimmung der primären aromatischen Amine durch potentiometrische Titration mit Natriumnitrit (L. M. Litvenenko und A. P. Grekov) 316
Aminosäuren (D. Kaláb und F. Franěk; T. L. Marple und L. B. Rogers; J. C. Underwood und L. B. Rockland; T. H. Mead; S. Moore und W. H. Stein; E. W. Yemm und E. C. Cocking; W. Troll und R. K. Cannan; S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein; T. Deutsch; T. Deutsch; T. Deutsch; F. Bode; F. Bode, H. J. Hübener, H. Brückner und K. Hoeres; S. M. Partridge; P. B. Hamilton und R. A. Anderson; S. Moore und W. H. Stein; P. B. Hamilton und R. A. Anderson; S. Muraoka und Y. Takagi) 317
Mikrobestimmung von Glycerin (G. Blix; F. Franzen, W. Hegemann und W. Disse; F. Franzen, W. Disse und K. Eysell; F. Franzen, K. Eysell und H. Hack) 320
Ringchromatographische Bestimmung reduzierender Zucker (H. Venner) . 320
Bestimmung von proteingebundenen Kohlenhydraten mittels der Anthronreaktion und der Effekt von Tryptophan (E. F. Tuller und N. R. Keiding; K. Schmid; F. A. Loewus) 358
Photometrische Bestimmung von Gluconsäure in alkalischer Lösung (L. L. Alt) 359
Reaktion von Desoxyzuckern mit Anthron-Schwefelsäure (L. H. Koehler; L. H. Koehler) 360
Colorimetrische Bestimmung von Ribose, Desoxyribose und pentosehaltiger Nucleinsäuren nebeneinander (N. D. Gary und R. E. Klausmeier) . . . 360
Bestimmung der Methylpentosen Fucose und Rhamnose (M. N. Gibbons; Z. Dische und L. B. Shettles) 360
Trennung wasserlöslicher Polysaccharide aus Getreide (I. A. Preece und R. Hobkirk) 361
Hydrolyse von Polysacchariden durch Kationenaustauscher (R. E. Glegg und D. Eidinger; A. Jeanes, C. S. Wise und R. J. Dimler; M. S. Partridge und R. G. Westall) 361
Bestimmungsmethoden von Kaliumxanthogenat und von Äthanol (Y. Arikawa) 362
Identifizierung von Diphenyl, o-, m-, und p-Terphenyl und anderen Polyphenylen (L. Silverman und W. Bradshaw) 362

Seite

Bestimmung des Verhältnisses von Phenyl- zu p-Tolylgruppen in Tetraarylsilanen und Hexaaryldisilanen mittels Ultrarotspektroskopie (M. Margoshes und V. A. Fassel) 362
Trennung einiger flüchtiger Phenole nach dem „Chromatoplate"-Verfahren (R. H. Reitsema; G. Wagner) 363
Papierchromatographische Trennung der Phenolalkohole und einwertiger Phenole (S. Hudeček) 363
Titration von Phenolestern in Äthylendiamin als Lösungsmittel (R. A. Glenn und J. T. Peake; M. Katz und R. A. Glenn; J. S. Fritz und R. T. Keen) . 364
Trennung von m- und p-Kresol (D. White und D. W. Grant) 364
Farbreaktion zur Bestimmung gewisser aromatischer Mononitroverbindungen (C. C. Porter) 365
Unterscheidung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren durch Tüpfelreaktionen (F. Feigl und L. Hainberger; E. Eegriwe; O. Frehden und L. Goldschmidt) 365
Tüpfelreaktion auf Polynitroverbindungen (F. Feigl und V. Gentil) 366
Volumetrische Bestimmung von Thiobenzophenon und Xanthion (R. C. Moreau) 366
Papierchromatographisches Verhalten von Zimtsäurederivaten (A. H. Williams) 366
Polarographische Bestimmung von Saccharin (M. B. Nejman) 367
Mikroanalyse aromatischer Oxycarbonsäuren (G. Wagner; S. Soloway und P. Rosen) 367
Analytik der Flavone (L. Hörhammer und K. H. Müller; L. Hörhammer und K. H. Müller) 368
Chromatographische Trennung der Aminofluorescein-Isomeren I und II (J. de Repentigny und A. T. James; K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. R. Marshall) 369
Papierchromatographischer Nachweis lipophiler, steroider Amine (Ž. Procházka, L. Lábler und Z. Kotásek; Ž. Procházka) 369
Fluorimetrische Bestimmung von N^1-Methylnicotinamid (H. L. Rosenthal) 369
Nachweis und Trennung der 2-Ketogluconatphosphorsäureester (J. de Ley) 369
Bestimmung von Furfurol (G. Bionda) 370

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche

Farbreaktion von Gärungsprodukten (L. Rosenthaler und G. Vegezzi: L. Rosenthaler und G. Vegezzi) 370
Kaliumbestimmung im Wein (L. Deibner und P. Benard; A. F. Jevinš und Ja. K. Ozol) 370
Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium im Wein (J. Wurziger) 371
Papierchromatographischer Nachweis der bei Gärung von Traubenmost entstehenden nicht flüchtigen Säuren (P. Böhringer und J. Wenzler; E. Becker) 371
Bestimmung der Gesamtsäure in Wein (P. Jaulmes) 372
Colorimetrische Bestimmung der Äpfelsäure in Wein, Obstwein, Traubensaft und Obstsaft (E. Kielhöfer, H. Aumann und M. Specht; E. Nitschké; H. Tanner und H. Rentschler) 372
Bestimmung der Citronensäure im Wein (K. Täufel und R. Pohloudek-Fabini; G. W. Pucher, C. C. Sherman und H. B. Vickery; K. Täufel, R. Pohloudek-Fabini und U. Behnke) 373
Bestimmung von Ascorbinsäure in Weinen und Fruchtsäften (F. W. Müller). 374
Nachweis von Salicyl- und Benzoesäure im Wein (P. Archinard und M. Ferre) 374
Bestimmung von Invertzucker, Rohrzucker, Fructose und Glucose in Wein, Süßwein, Obst- und Fruchtsäften (F. Wobisch und J. Schneider) 375

Seite

Papierchromatographische Untersuchung von Weinverbesserungszuckern (H. Thaler) 375
Bestimmung von Phenol in Bier (G. Gorbach, G. Dedic und O. G. Koch; Gibbs) 375
Papierchromatographische Bestimmung von Chinin in Aperitifs (J. Bonastre) 376
Bestimmung der Korngröße von granuliertem Zucker mit standardisierten Sieben (J. R. Johnson und J. S. Newman) 376
Weiterentwicklung der Weißzucker-Colorimetrie (T. R. Gillett und D. W. Heath) 377
Bestimmung leicht hydrolysierbarer Fructoseeinheiten in Dextranpräparaten (C. S. Wise, R. J. Dimler, H. A. Davis und C. E. Rist) 377
Charakterisierung von Dextran (J. A. Riddick, E. E. Toops jr., R. L. Wieman und R. H. Cundiff; M. J. Somogyi; R. N. Boos; G. F. Beyer) . . . 378
Bestimmung der Aminosäuren in Speisewürzen (B. Scheunemann) 378
Haltbare Gujakreaktion zur Prüfung der Milch auf Hocherhitzung (K. Lang) 379
Bestimmung von Kupfer in Milch und Trockenmilch (B. M. Krol und P. C. den Herder; P. C. den Herder und B. M. Krol) 379
Bestimmung des Fettgehaltes in Milcherzeugnissen mit niedrigem Fettgehalt (K. K. Jones; L. Radema; B. Heinemann und M. R. Rohr) . . . 380
Einfluß der Ausführung der Extraktion bei der Bestimmung von Fett in Milch (A. Seuss, F. Kiermeier, G. Lang und H. Teufel) 380
Einfluß der Temperatur und der Säurekonzentration bei der Fettbestimmung im Rahm (F. Kiermeier und G. Pirner; H. Hostettler und W. Lehmann) . 381
Nachweis und Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in milchwirtschaftlichen Produkten und Bakterienkulturen (W. Ritter; E. R. Hiscox und N. J. Berridge; B. Lindqvist und T. Storgards) 381
Bestimmung von Acetylgruppen in Pektinstoffen (Z. I. Kertesz und M. I. Lavin; C. S. Marvel und R. D. Rands) 382
Butyrometrische Bestimmung des Fettgehaltes in viscosen Zubereitungen (Schleimen und Breien) (P. C. den Herder und F. Dijkstra; J. B. F. Brus und J. C. T. van den Berg) 382
Nachweis von Antioxydantien in Fett (H. Janecke; A. Emmerie und C. Engel; Y. Mahon und R. A. Chapman) 382
Bestimmung von Fremdfett in Kakaoerzeugnissen (A. Purr; A. Purr) . . . 383
Ermittlung der Anteile von Kaffee und Zichorie in Mischungen (E. B. Hughes und W. Wise; Lyons & Co.) 383
Mikrobestimmung von Inosit, Colamin, Serin und Cholin in Weizenkeimen (H. Sulser; H. Sulser und O. Högl) 384
Polarographische Bestimmung von Nitraten und Nitriten im Salz und in der Lake zum Einpökeln von Fleisch (R. Pleticha und E. Kržižova; I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama) 384
Messungen des spektralen Remissionsvermögens von Teerfarbstoffen an Papierchromatogrammen (K. Yamaguchi, S. Fujii, T. Tabata und S. Kato) 385
Vitamine (G. Marten und R. Gassmann; B. C. P. Jansen; H. Roth; K. Scharrer und R. Preissner; H. Svensson; L.-E. Ericson und N. Nihlén; L.-E. Ericson und H. Nihlén; W. Friedrich und K. Bernhauer). Mit 1 Textabbildung 385

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden

Atmosphärische Luft (G. A. Lugg; R. L. Pond und R. R. Paxton; G. D. Clayton und P. M. Giever; J. L. Monkman; J. K. Walker und C. L. O'Hara) 387
Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Gasgemischen (Y. Kauko und S. Dröger) 389
Bestimmung von Mercaptanen in Gasen (C. G. B. Hammar; I. M. Kolthoff und W. E. Harris) 389
Mikrobestimmung von Schwefelsäureaerosolen (E. R. Gerhard und H. F. Johnstone) 390

Seite

Wasseruntersuchung (B. A. Sard und J. Ungar; T. E. Larson und L. Henley; R. B. Hahn und C. P. Straub; S. Amiel, I. Dostrovsky und L. Winsberg; J. B. Mullin und J. P. Riley; F. Tödt; D. B. Aulenbach und J. L. Balmat; J. L. Mangan; K. Isagai; M. Dubravčić; M. Dubravčić; L. Garby; W. A. Jenkins; K. E. Wilzbach, A. R. van Dyken und L. Kaplan). Mit 1 Textabbildung 390
Verbesserte Vakuumschmelzapparatur zur Mikrobestimmung gasförmiger Elemente in Metallen (J. N. Gregory und D. Mapper; J. N. Gregory, D. Mapper und J. A. Woodward) 395
Mikroverfahren zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen (P. A. Krjukov und E. V. Rengarten; P. A. Krjukov) 396
Bestimmung von Kohlenstoff in Natrium-Kaliumlegierungen (K. G. Stoffer und J. H. Phillips) 396
Spektrographische Bestimmung von Blei in sauerstofffreiem Hochleitfähigkeits-Kupfer (S. B. Deal) 396
Bestimmung von Sauerstoff (und Wasserstoff) in Beryllium und in Zirkonium (J. N. Gregory und D. Mapper; J. N. Gregory und D. Mapper) 396
Sauerstoffbestimmung in Zink (H. Hartmann, W. Hofmann und K. H. Schulte-Schrepping; H. Hartmann, W. Hofmann und G. Ströhl; H. Hartmann und G. Ströhl) 397
Polarographische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Cadmium und Blei in Zink (J. Doležal und P. Hofmann; J. Doležal und P. Hofmann) 397
Untersuchung von Entmischungen und Absonderungen aus Aluminiumlegierungen bei Gußelektroden für spektrographische Zwecke (W. E. Mew, F. H. Smith und J. Wood) 397
Arsenbestimmung in Silicium durch Radioaktivierung (J. A. James und D. H. Richards; A. A. Smales und B. D. Pate) 398
Bestimmung von Fluoren in Steinkohlenteerfraktionen (G. A. Vaughan und D. W. Grant) 398
Flammenphotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Calcium in Kohle- oder Koksasche (L. J. Edgcombe und D. R. Hewett) 399
Polarographische Bestimmung einzelner Metalle in Titanlegierungen (J. J. Mikula und M. Codell) 432
Bestimmung kleiner Mengen Silber in raffiniertem Wismut (W. D. Nordling; K. L. Cheng) 433
Niob- oder Tantalbestimmung in Uran und Zirkoniumlegierungen (G. W. C. Milner, G. A. Barnett und A. A. Smales) 434
Eisen, Stahl (E. Jaudon; G. Venturello und A. M. Ghe; E. C. Martin; M. Lacomble und L. Dor; W. H. Davenport jr.; H. Gotô und Y. Kakita; H. Gotô und Y. Kakita; E. Vandalen und R. P. Graham; R. P. Graham, A. Hitchen und J. A. Maxwell; M. C. Steele und F. M. Hall; R. Breckpot und Z. Hainski; C. G. Carlsson und L. Danielsson; L. S. Brooks und F. R. Bryan; J. L. Kassner, A. Garcia-Porrata und E. L. Grove; C. Artero-Soteras; H. Gotô und Sh. Watanabe; T. Mukoyama, T. Ono und A. Shibata). Mit 1 Textabbildung 434
Bestimmung von Blei- und Kupferspuren in metallischem Nickel (Sh. Yokosuka) 442
Colorimetrische Bestimmung von Magnesium in metallischem Nickel (Sh. Yokosuka) 442
Prüfung der Zusammensetzung von Gegenständen aus Edelmetall (V. Šilhanová und J. Kvaček; V. Šilhanová) 443
Polarographische Bestimmung von Zink in Erzen (W. Vinaver) 444
Manganbestimmung in Erzen und Gesteinen (D. N. Filkelštejn und I. B. Petropavlovskaja; V. I. Kuznecov und L. M. Budanova; L. M. Kulberg, L. A. Molot und L. F. Grigoreva) 444
Photometrische Titration von Calcium und Magnesium in Carbonatgesteinen mit Äthylendiamintetraessigsäure (L. Shapiro und W. W. Brannock) . . 444
Spektrochemische Bestimmung von Thorium in Monazitsand (C. V. Dutra und K. J. Murata) 445

Seite

Schnellbestimmung von Wasser in Silicatgesteinen (L. Shapiro und W. W. Brannock; S. L. Penfield) 446
Spektralanalyse der Tone auf ihre Grundkomponenten (E. Je. Vajnštejn, T. F. Borovik-Romanova und V. V. Korolev) 446
Differential-Thermoanalyse und ihre Anwendung bei der Untersuchung von Baustoffen (D. B. Honeyborne) 447
Abtrennung und Bestimmung von Zirkoniumoxyd in Gläsern und feuerfesten Erzeugnissen (J. Löffler) 447
Röntgenspektrographische Bestimmung des Hafniums in Zirkonmineralien und Konzentraten (E. Je. Vajnštejn, I. D. Ševaleevsky und I. F. Štauberg) 447
Polarographische Bestimmung von Spuren Blei in analysenreinem Natriumchlorid (K. Sugihara und T. Saito) 448
Nephelometrische Bestimmung des Sulfatgehaltes in analysenreinem Calcium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat (H. J. Keily und L. B. Rogers). . 448
Analyse von Chromatfarben (J. Baltes und P. Wiertz; J. Baltes und P. Wiertz) 448
Phosphatbestimmung (D. M. Zall, E. Wagman und N. Ingber; H. Fleisher) . 449
Bestimmung von Fluor in Verchromungsbädern (T. Higashino und S. Musha) 450
Bestimmung von Phosphat in perchlor- oder schwefelsauren Lösungen von Uranphosphaten (E. G. Cogbill, J. C. White und C. D. Susano). 450
Erdöl und Erdölprodukte (E. B. Childs und J. A. Kanehann; P. G. Harvey und R. M. Pearson; D. W. Criddle und R. L. le Tourneau; H. E. Lumpkin und B. H. Johnson; C. E. S. Hackett; J. Hoste u. Mitarb.; G. Bionda; H. Flaschka; A. Albert; G. E. Mapstone; E. R. Quiram; R. N. McCoy und F. T. Weiss; C. M. McKinney und R. L. Hopkins; R. Tye, M. J. Graf und A. W. Horton; C. Karr jr., W. D. Weatherford jr., T. R. Kendrick III und R. G. Capell). Mit 1 Textabbildung 450
Bestimmung des n-Paraffingehaltes in Vaseline (R. Reiss; W. Hessler und G. Meinhardt; W. Presting und R. Boenke; W. Hessler und G. Meinhardt) 455
Paraffin-Bestimmungsmethode von Wachsen und Wachsverschnitten (G. Spengler und E. Wöllner) 456
Spektroskopische Bestimmung von Mischungen von β- und γ-Picolin, 2,6-Lutidin und 2-Äthylpyridin (E. A. Coulson und J. L. Hales; E. Knobloch) 456
Ölbestimmung in Ölsaat (S. Troëng). 457
Bestimmung der Stabilität pflanzlicher Öle (M. J. Golden; M. J. Golden). . 457
Bestimmung der Fettzusammensetzung (R. W. Riemenschneider) 457
Anwendung der UV-Spektrophotometrie auf die Analyse von Fetten und Abkömmlingen (S. F. Herb). 458
Identifizierung von Fetten durch Fraktionierung ihrer Fettsäuren als Harnstoff-Einschlußverbindungen (W. F. Shipe) 458
Bestimmung von Zink und Calcium in Stearaten (G. Bionda) 459
Anwendbarkeit der Perjodat-Methode in der Glycerinanalyse (A. Hintermaier; American Oil Chemists' Society; L. Hartman; I. G. Resnikov und E. L. Farber) 459
Bestimmung von Trimethylenglykol in rohem Glycerin (W. Lazarus und T. H. Newlove; J. W. B. Erskine, C. R. N. Strouts, G. Walley und W. Lazarus) 460
Bestimmung von Dibutylphthalat in Treibladungen (M. A. C. Mullaly) . . . 460
Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Nitrocellulose (P. Verschragen; R. Leclerq und J. Mathé). 461
Bestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose (W. E. Shaefer und W. W. Becker) 461
Nachweis und angenäherte Bestimmung der Verunreinigungen in Hexogen (E. W. Malmberg, K. N Trueblood und Th. D. Waugh; A. P. N. Franchimont; S. B. Schryver) 462
Bestimmung der gebundenen Essigsäure in Celluloseacetat (G. Garetto und A. Ruffoni) 463

Seite
Bestimmung von freiem und gesamtem Gossypol (W. J. Miller; W. A. Pons und J. D. Guthrie; W. A. Pons u. Mitarb.) 463
Polarographisches Verhalten von Alkylphthalatestern (G. C. Whitnack, J. Reinhart und E. St. Clair Gantz; G. C. Whitnack und E. St. Clair Gantz) 464
Papierchromatographische Trennung von pharmazeutisch verwendeten Polymeren des Äthylenoxyds (F. Jaminet) 464

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden

Anwendungsmöglichkeiten der Ultrarotspektroskopie auf die Analyse pharmazeutischer Produkte (W. C. Price) 221
Abtrennung des Quecksilbers von anderen Stoffen (A. Berggren und W. Kirsten) 221
Reinheitsprüfung von Kohlendioxyd (K. Kuntze und H. Duda) 221
Papierchromatographischer Nachweis von Barbituraten (G. Hübner und E. Pfeil) 221
Bestimmung von Thiobarbitursäuren (H. Wojahn und E. Wempe; H. Wojahn und E. Wempe) 222

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden

Ammoniakbestimmung in harnstoffreichem Milieu, insbesondere in Urin (M. Rangier und M. Krebs; M. Rangier und G. Thiroux) 223
Mikrobestimmung von Ammoniak, das beim Glutaminstoffwechsel im Gehirn entsteht (B. M. Braganca, J. H. Quastel und R. Schucher) 224
Amperometrische Bestimmung von gelöstem Sauerstoff (B. Warshowsky und E. J. Schantz) 224
Bestimmung kleiner Mengen Osmium in biologischen Präparaten (G. F. Bahr) 224
Bestimmung des Alkoholgehaltes in Blut (P.-E. Wenger, D. Monnier und W. F. Rüedi; D. Monnier und W. F. Rüedi; S. Wehrli) 224
Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure in Urin (P. J. Cherney, B. Crafts, H. H. Hagermoser, A. J. Boule, R. Harbin und B. Zak) . . . 225
Papierchromatographische Trennung von Brenztraubensäure, Oxalessigsäure und α-Ketoglutarsäure in biologischem Material (F. A. Isherwood und D. H. Cruickshank; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) 225
Papierelektrophoretische Trennung von Brenztraubensäure und α-Ketoglutarsäure in proteinfreien Blutfiltraten (H. Tauber) 226
Papierelektrophorese von Proteinen (E. Kawerau; E. S. Holdsworth; D. Adlersberg, E. T. Bossak, I. H. Sher und H. Sobotka; W. M. Sperry; R. Schoenheimer und W. M. Sperry; E. L. Durrum, M. H. Paul und E. R. B. Smith; S. P. Gottfried, R. H. Pope, N. H. Friedman und S. di Mauro; V. Kalous; R. Brdička; E. Waldschmidt-Leitz; R. J. Winzler, A. Devor, J. Mehl und I. Smyth; J. H. Mehl und R. J. Winzler; W. Kromrey; H. K. Oosterhuis, G. Prins und H. Verleur; H. K. Oosterhuis; W. F. Bon; B. Drevon; R. Wolff und P. Magnin; K. H. Kimbel und H. Bünte). Mit 1 Textabbildung 226
Bestimmung von Pepsin im Magensaft (A. W. Williams) 231
Photometrische Analyse von Eiweißhydrolysaten (B. Keil) 231
Histidin (H. Frank und H. Petersen; H. Pauly; W. Grassmann, K. Hanning und M. Knedel) 232
Methoden zur Bestimmung von Glutamin in Cerebrospinalflüssigkeit (T. P. Whitehead und S. R. F. Whittaker; A. P. Prior und T. P. Whitehead; K. V. Giri und N. A. N. Rao) 233
Bestimmung von Kreatinin im Plasma mittels der Jaffé-Reaktion (F. Løken; H. Borsook) 233
Modifizierte Methode zur Bestimmung von Pepsinogen im Urin (M. B. Jørgensen; M. L. Anson) 234
Fibrinbestimmung (O. V. Mosto) 234

Seite

Schnellbestimmung der Glykämie (E. Dannenberg) 234
Komplexometrische Bestimmung von Glucose in biologischem Material (H. Bultasová und E. Horáková) 234
Glucose- und Glykogenbestimmung in Geweben (A. Kemp und A. J. M. K. van Heijningen; W. K. Berry und J. R. Burt) 235
Bestimmung von Inulin in Plasma und Urin (J. H. Roe, J. H. Epstein und N. P. Goldstein; J. R. K. Preedy) 235
Bestimmung von N-Alkyl-p-sulfamid-benzoesäuren in Plasma und Urin (E. K. Tillson, N. W. Pusey und K. H. Beyer) 236
Nachweis von Thyroxin und verwandten Substanzen (C. H. Bowden, N. F. MacLagan und J. H. Wilkinson; J. Gross, C. P. Leblond, A. E. Franklin und J. H. Quastel) 236
Gleichzeitige Bestimmung von Penicillin und Penicillinsäure in Gärflüssigkeiten (S. C. Pan) 237
Isotopenverdünnungsmethode zur Bestimmung des Gesamtpenicillins in Nährlösungen (M. Gordon, A. J. Virgona und P. Numerof) 237
Bestimmung von Penicillin in Futterzusatzmitteln und Futtermitteln (R. Brunner und H. Margreiter; R. Brunner und I. Spielmann) 238
Colistin (T. Oda, M. Kinoshita, O. Yamanaka und F. Ueda) 239
Chemische Messung von Histamin in Blutplasma (O. H. Lowry, H. T. Graham, F. B. Harris, M. K. Priebat, A. R. Marks und R. U. Bregman; H. T. Graham, O. H. Lowry and F. B. Harris) 239
Colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Morphin in biologischem Material (J. M. Fujimoto, E. L. Way und C. H. Hine; F. D. Snell und C. T. Snell) 239

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden

Nachweis von E 605 im Mageninhalt (P. R. Averell und M. V. Norris; H. Kaiser und T. Haag) 399
Anwendung der Papierchromatographie zur Untersuchung von Tinten und Tintenschriften (B. B. Coldwell) 400
Nachweis von Kalypnon (5-Äthyl-5-crotyl-barbitursäure) in Urin (W. Degen) 400

Namen- und Sachverzeichnis 465

Prof. Dr., Dr. h. c. Wilhelm Klemm zum 60. Geburtstag

Am 5. Januar 1956 vollendet Prof. Dr. phil., Dr. rer. nat. h. c. Wilhelm Klemm, Ordinarius für anorganische Chemie und Direktor des anorg.-chemischen Instituts der Universität Münster, sein 60. Lebensjahr.

Phot. Tita Binz

In Guhrau geboren, bezog er nach Besuch des Realgymnasiums in Grünberg/Schlesien und abgeleistetem Militärdienst die Universität Breslau, um Chemie zu studieren. Eine Doktorarbeit über ein organisches Thema bei Heinrich Biltz bildete im Jahre 1923 den Abschluß der Breslauer Studien.

Eine Assistentenstelle, die der junge Doktor bei Wilhelm Biltz übernahm, wurde für seine weitere Entwicklung ausschlaggebend; in Hannover, im Einflußbereich des großen Meisters der anorganischen Chemie,

empfing Wilhelm Klemm die entscheidenden Impulse für seine spätere wissenschaftliche Arbeit.

Der Habilitation im Jahre 1927 folgte bereits 1929 die Ernennung zum apl. Professor und vier Jahre später konnte Prof. Klemm als Ordinarius und Institutsdirektor nach Danzig übersiedeln. 1947 wurde er in gleicher Eigenschaft nach Kiel berufen und 1951 übernahm er in Münster eins der modernsten anorganischen Institute der Bundesrepublik.

Die zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten des Jubilars behandeln u. a. Probleme der systematischen Verwandtschaftslehre, des Aufbaus des Periodensystems der Elemente, der Magnetochemie und der anomalen Wertigkeitsstufen der Elemente. Sie sind alle nicht dem Gebiete der analytischen Chemie entnommen und werden daher an anderer, dazu geeigneterer Stelle eingehend gewürdigt.

Die Wertschätzung der wissenschaftlichen Welt spiegelt sich am besten in den zahlreichen Ehrungen, die Prof. Klemm zuteil wurden, und in den vielen Ehrenämtern, die er bekleidet.

Er ist Ehrendoktor der Technischen Hochschule Darmstadt, korrespondierendes Mitglied der Akademie der Naturforscher in Halle und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München. Kürzlich erfolgte seine Ernennung zum Ehrenmitglied des Vereins Österreichischer Chemiker sowie der Indischen Nationalen Akademie der Wissenschaften. Die *Liebig*-Denkmünze der GDCh und die *Henri-Moissan*-Medaille der École Nationale Supérieure de Chimie de Paris sind der sichtbare Ausdruck der Anerkennung, die die Wissenschaft Prof. Klemm zollt.

In zahlreichen Ehrenämtern hat Prof. Klemm seine Arbeitskraft der Chemikerschaft der ganzen Welt zur Verfügung gestellt. Er war Vorstandsmitglied der GDCh, später ihr Präsident und Vizepräsident; er ist heute Membre du Bureau und Vizepräsident der Sektion für anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gehört Prof. Klemm als Senatsmitglied und Fachgutachter für anorg. Chemie an, gleichzeitig ist er Vorsitzender des Deutschen Zentralausschusses für Chemie. Das *Gmelin*-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der *Max-Planck*-Gesellschaft und der Fonds der Chemischen Industrie zählen ihn zu ihren Kuratoriumsmitgliedern, desgleichen auch die Zeitschriften „Angewandte Chemie" und „Chemisches Zentralblatt". Der wissenschaftliche Beirat des Instituts für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie steht unter seiner Leitung. Schließlich ist Prof. Klemm auch Mitherausgeber der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" und von Ullmanns „Encyklopädie der technischen Chemie".

Bei der Aufzählung der zahlreichen Ehrungen sollte man aber auch des Menschen Wilhelm Klemm nicht vergessen, des „Institutsvaters", der

jedem seiner Mitarbeiter wärmstes Vertrauen, persönliches Interesse und ständige Fürsorge entgegenbringt.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie" fühlt sich als Organ der deutschen Analytiker dem Jubilar besonders verbunden, weil Prof. Klemm stets, sei es in seiner Eigenschaft als Ordinarius, als Senatsmitglied der Deutschen Forschungsgemeinschaft oder als Präsident der GDCh, mit ganz besonderem Nachdruck auf die Bedeutung der analytischen Chemie, die Notwendigkeit der Schaffung analytischer Lehrstühle und die Bereitstellung von finanziellen Hilfsmitteln für den akademischen Nachwuchs hingewiesen hat.

Um ihrem Danke und ihrer Verehrung Ausdruck zu geben hat eine Anzahl von Mitarbeitern und Freunden Herrn Prof. Klemm die in diesem Festheft zusammengefaßten Arbeiten ergebenst gewidmet.

Redaktion und Verlag der „Zeitschrift für analytische Chemie" schließen sich den Glückwünschen an.

E. Asmus W. Fresenius A. Kurtenacker

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster (Westfalen)

Über die photometrische Bestimmung von Pyridin, β- und γ-Picolin in Teerbasenfraktionen*

Von

E. Asmus und H.-F. Kurandt

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1955)

1. Übersicht

Die Picoline, früher ein wenig beachtetes Nebenprodukt der Teerbasendestillation, haben in neuerer Zeit als Ausgangsstoffe zur Synthese von z. B. Nicotinsäureamid oder Isonicotinsäurehydrazid größere Bedeutung erlangt. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, die verschiedenen Picoline in Teerbasengemischen sowohl qualitativ als auch quantitativ analytisch zu erfassen.

In der Technik werden die Teerbasen durch Destillation in Fraktionen zerlegt; dadurch wird das analytische Problem der Picolinbestimmung in der Praxis wesentlich vereinfacht.

Die sogenannte α-Picolin-Fraktion mit einem Siedepunktsbereich von 127—130° C besteht aus sehr viel α-Picolin, wenig Pyridin und einer

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. Wilhelm Klemm zum 60. Geburtstag ergebenst gewidmet.

Spur Pyrrol in der Größenordnung von etwa 0,2%. Die β-Picolin-Fraktion (Siedepunkt 140—145° C) enthält β- und γ-Picolin, sowie α,α′-Lutidin wegen der sehr nahe beieinander liegenden Siedepunkte (144, 144,5 und 143,8° C) in Mengen von gleicher Größenordnung; dazu kommt noch etwas α-Picolin, dessen Siedepunkt wesentlich tiefer, bei 129° C liegt.

In den letzten Jahren sind einige Verfahren zur qualitativen Untersuchung der Picolin-Fraktionen angegeben worden. So weist z. B. Sakamoto[16] Pyridin neben seinen Homologen mit o-Nitrobenzolsulfochlorid nach. Vignes u. Chervet[17] verwenden bei ihrer chromatographischen Methode eine Aluminiumoxydsäule, die mit einer Lösung von $CuCl_2$ in einem Wasser-Glyceringemisch getränkt ist. Gibt man das zu analysierende Gemisch auf die Säule und wäscht mit Äther, so entstehen farbige Zonen, die dem Pyridin, den drei Picolinen und dem α,α′-Lutidin zugeordnet werden können. Papierchromatographische Verfahren sind u. a. von Walker[18], Baudet[6], sowie Jerchel u. Jacobs[11] angegeben worden. Während Baudet einfach das Verfahren von Vignes u. Chervet übernimmt, oxydieren Jerchel u. Jacobs die Alkylpyridine mit Selendioxyd zu den entsprechenden Säuren, die nach papierchromatographischer Trennung mit einer Reihe von Reagentien als Farbflecke nachgewiesen werden. Herington[10] hat außer drei Farbtesten zum qualitativen Nachweis von Pyridin, α-, β- und γ-Picolin sowie α,α′-Lutidin auch Verfahren zur quantitativen Bestimmung von β- und γ-Picolin angegeben. Zur Feststellung des γ-Picolin-Gehaltes in der β-Picolin-Fraktion wird eine Probe mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Acetamid versetzt. Bei Anwesenheit von γ-Picolin bildet sich ein violetter Farbstoff aus. Wohl geben α-Picolin und α,α′-Lutidin allein keine Farbreaktion, verstärken aber durch ihre Anwesenheit die vom γ-Picolin herrührende violette Farbe. Um diese Störung zu beseitigen, muß den oben genannten Reagentien eine gewisse Menge reinsten α,α′-Lutidins zugesetzt werden. Zur Bestimmung von β-Picolin in Gemischen dient die Beobachtung, daß beim Erhitzen der mit Chlordinitrobenzol, Acetamid und α,α′-Lutidin versetzten Lösung mit Natriumäthylat die vom γ-Picolin stammende Farbe sehr geschwächt wird, während β-Picolin die Lösung rotbraun färbt. Diese Farbe wird mit derjenigen einer Lösung verglichen, der man ebensoviel γ-Picolin zusetzt, wie die zu untersuchende Lösung enthält. Das verhältnismäßig einfache colorimetrische Verfahren von Herington wird dadurch umständlich, daß es reinstes γ-Picolin und α,α′-Lutidin, die nicht im Handel erhältlich sind, erfordert.

Mit rein physikalischen Mitteln versuchte Angyal[1] eine quantitative Analyse durchzuführen. β- und γ-Picolin mischen sich mit Wasser bei jeder Temperatur, während α,α′-Lutidin es bei höheren Temperaturen nicht tut. Durch Beobachtung der Dichte eines Gemisches und des Trübungspunktes einer wäßrigen Lösung lassen sich so Analysen durch-

führen. Eine Trennung und Analyse von Gemischen aus β- und γ-Picolin hat Golumbic[9] durch Verteilung zwischen Wasser und Chloroform durchgeführt. Auch Absorptionsmessungen im UV und UR sind zur Analyse der α- und β-Picolin-Fraktionen herangezogen worden[7, 8, 12, 13]. Diese Verfahren erfordern ein hohes Maß von Spezialkenntnissen und können nur in solchen Laboratorien durchgeführt werden, die über einen UV- bzw. UR-Spektrographen verfügen.

2. Grundlagen der photometrischen Bestimmungsmethoden

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gemeinsam mit Garschagen[2, 3, 4] über photometrische Verfahren zur Bestimmung von Chlor, Cyanid, Rhodanid und Pyridin berichtet. Die gemeinsame Wurzel dieser vier Analysenmethoden war die modifizierte Zincke[19]-Königsche[14] Reaktion, bei der aus Chlor oder Hypochlorit, Cyanid, Pyridin und Barbitursäure ein Polymethinfarbstoff gebildet wird, dessen Konzentration photometrisch bestimmt werden kann und ein quantitatives Maß für die Menge der gesuchten Stoffe darstellt.

Im Zuge unserer Untersuchungen lag der Gedanke nahe, bei der zur Bildung des Polymethinfarbstoffes führenden Reaktion das Pyridin durch die Picoline zu ersetzen und festzustellen, wie die Absorptionsspektren der neuen Farbstoffe aussehen.

Die quantenmechanischen Rechnungen von Kuhn[15] über die Lage der Absorptionsbande symmetrischer und unsymmetrischer Polymethinfarbstoffe erlaubten einige, allerdings nicht sehr weitgehende Voraussagen über die zu erwartenden Wellenlängen. Wo die Absorptionsbande des aus γ-Picolin gebildeten symmetrischen Polymethinfarbstoffes liegen würde, ließ sich nicht sagen, wohl aber, daß das Absorptionsmaximum der Farbstoffe aus α- und β-Picolin gegenüber demjenigen aus γ-Picolin nach kurzen Wellenlängen verschoben sein mußte und zwar im ersteren Falle stärker. Die Versuche haben diese theoretische Voraussage bestätigt. Für den Ausbau eines analytischen Verfahrens mußten diese Wellenlängenverschiebungen natürlich genügend groß sein.

Um die Absorptionskurven der zu erwartenden Polymethinfarbstoffe untersuchen zu können, mußten die reinen Farbstoffe erst hergestellt werden. Dazu benötigten wir die drei Picoline, sowie das α,α'-Lutidin in reinster Form. Zur Verfügung standen nur technische Präparate, die von uns sorgfältig gereinigt wurden.

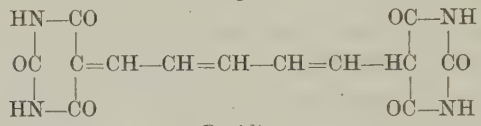
Die Reinigung der einzelnen Präparate geschah folgendermaßen: α-Picolin. Das technische Produkt wurde destilliert und die bei 128—130° C übergehende Fraktion aufgefangen. Mit $ZnCl_2$ wurde hieraus das Salz $C_6H_7N \cdot ZnCl_2$ dargestellt, 6mal aus siedendem Alkohol umkristallisiert und die Base mit NaOH aus dem Salz freigemacht. Das so gereinigte α-Picolin wurde mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und zum Schluß nochmals destilliert, wobei der Vorlauf verworfen wurde. β-Picolin. Diese Base wurde in gleicher Weise wie das α-Picolin durch mehrfaches

Umkristallisieren des Salzes $C_6H_7N \cdot ZnCl_2$ gereinigt. γ-Picolin. Hier führte fraktionierte Destillation und mehrfaches Umkristallisieren des γ-Picolinoxalates zum reinen Produkt. α,α'-Lutidin wurde durch fraktionierte Destillation und mehrfaches Umkristallisieren des Quecksilbersalzes $C_7H_9N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ in reiner Form dargestellt.

Der Reinigungsprozeß wurde in allen Fällen optisch kontrolliert.

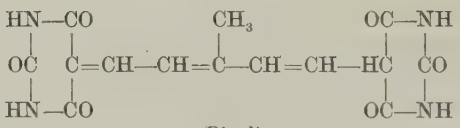
Aus den gereinigten Picolinen wurden mittels der früher[2] beschriebenen Methode Polymethinfarbstoffe hergestellt, deren Aufbau die nachstehenden vereinfachten Formeln wiedergeben. Auch hier dürfte, wie früher[2] erwähnt, die Farbe den mesomeren Anionen zukommen.

I



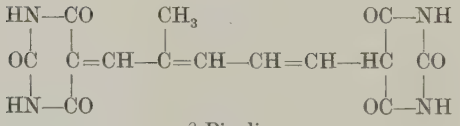
Pyridin

II



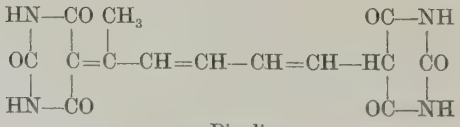
γ-Picolin

III



β-Picolin

IV



α-Picolin

Die Abb. 1 zeigt die Absorptionskurven der drei neuen Farbstoffe zum Vergleich mit der bereits früher ermittelten Kurve des Farbstoffes I. Sämtliche Kurven sind durch passende Wahl der Meßschichtdicke auf gleichen maximalen Extinktionswert reduziert. Man erkennt, daß der γ-Picolin-Farbstoff mit symmetrisch angeordneter Methylgruppe die gleiche schmale Absorptionskurve besitzt, wie der Pyridin-Farbstoff. Das Absorptionsmaximum ist etwas nach längeren Wellen verschoben.

α- und β-Picolin-Farbstoff weisen hingegen eine stark verbreiterte Absorptionskurve auf, deren Maximum beträchtlich nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist.

Unter Analysenbedingungen zeigen sich jedoch ganz andere Verhältnisse. Geht man von gleichen Mengen der einzelnen Basen aus, so erhält man die stärkste Farbe bei Verwendung von Pyridin und keine nachweisbare Färbung bei α,α′-Lutidin. Die drei Picoline ergeben Färbungen, deren Stärke vom α- zum γ-Picolin zunimmt. Die sich so ergebenden Absorptionsverhältnisse zeigt Abb. 2.

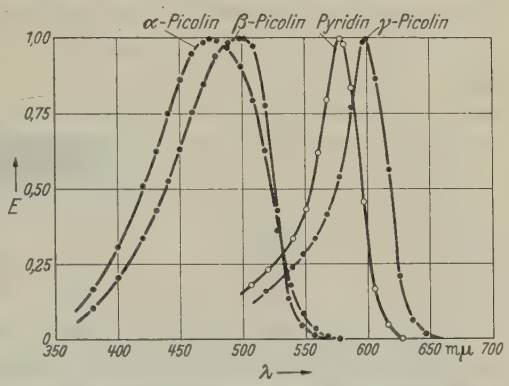


Abb. 1. Absorptionskurven der bei den Analysen verwendeten Polymethinfarbstoffe reduziert auf gleiche maximale Extinktion

Beim Betrachten der Abb. 2 erkennt man leicht, daß es in gewissen Fällen möglich sein muß, einzelne Basen nebeneinander optisch nachzuweisen. So läßt sich z. B. sofort sehen, daß Pyridin neben α-Picolin leicht bestimmbar ist. Da Pyrrol weder einen Farbstoff gibt, noch die Ausbildung des Pyridinfarbstoffes irgendwie stört, ergibt sich die Möglichkeit einer Pyridinbestimmung in der α-Picolin-Fraktion. Ähnlich kann man sich überlegen, daß eine einfache Bestimmung von γ-Picolin neben Pyridin nicht möglich sein wird, während sich z. B. γ-Picolin neben α-Picolin sicher nachweisen läßt.

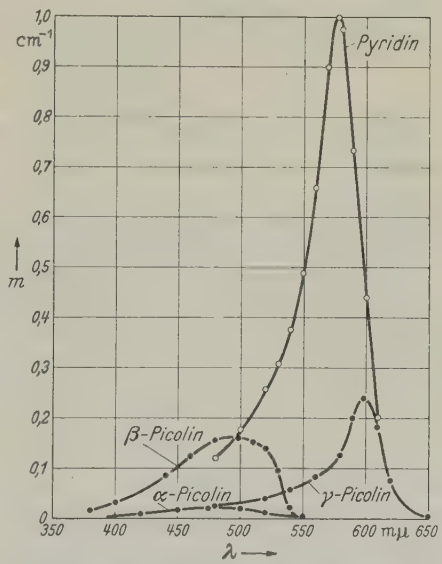


Abb. 2. Absorptionskurven der bei den Analysen verwendeten Polymethinfarbstoffe unter Analysenbedingungen in Wasser als Lösungsmittel

Im Verlaufe unserer Arbeiten haben sich so einige quantitative Bestimmungsmethoden ergeben, die in der Tab. 1 (S. 8) zusammengestellt sind. Die weißen Felder geben die ausgearbeiteten Bestimmungsverfahren an,

während die schwarzen Felder bedeuten, daß ein quantitativer Nachweis in einfacher Form nicht möglich ist. Nachweisverfahren, die zwar möglich aber vorläufig technisch nicht wichtig sind und daher von uns auch nicht ausgearbeitet wurden, sind in der Tab. 1 mit n gekennzeichnet.

Tabelle 1

Zu bestimmen \ neben	α-Picolin	β-Picolin	γ-Picolin	Pyridin	α,α'-Lutidin
α-Picolin					n
β-Picolin	n				
γ-Picolin					
Pyridin		n			n

Bei der Ausarbeitung der Vorschriften wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß die Eichkurven geradlinig wurden, daß also in jedem Falle das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt war. Bei der Auswertung der Analysen kann daher stets mit einem analytischen Faktor gearbeitet werden.

Im folgenden sind die Analysenvorschriften zur Bestimmung der verschiedenen Basen zusammengestellt.

3. Pyridin-Bestimmung

Analysenvorschrift zur Bestimmung von Pyridin in der α-Picolin-Fraktion.

Reagentien. 1. 1%ige wäßrige Kaliumcyanidlösung (p. a. Merck). — 2. 1%ige wäßrige Chloraminlösung (p. a. Merck). — 3. 1%ige wäßrige Barbitursäurelösung (f. wiss. Zw. Merck). — 4. 0,1 n Salzsäure (p. a. Merck).

Arbeitsvorschrift. Etwa 1 ml des auf Pyridin zu untersuchenden α-Picolins wird in einem 100 ml-Meßkolben abgewogen. Nach der Wägung wird sofort mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Bei einem Gehalt von weniger als 10% Pyridin werden 20 ml (bei Gehalten über 10% sind nur 2 ml zu nehmen) der mit Wasser verdünnten Probe in einen 1 Liter-Meßkolben abpipettiert und dieser wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die so vorbereitete Lösung wird für die optische Untersuchung benutzt.

In ein kleines trockenes Erlenmeyer-Kölbchen gibt man *pausenlos* nacheinander, am besten aus Mikrobüretten, 1 ml Kaliumcyanidlösung, 5 ml Chloraminlösung und 2 ml Salzsäure. Nach kurzem Umschwenken werden nun, ohne daß eine Pause eintritt, aus einer Pipette 5 ml der vorbereiteten verdünnten Probelösung hinzugegeben. Man läßt das Gemisch nach erneutem Umschwenken *genau* 10 min im Kölbchen stehen, fügt dann aus einer Bürette 10 ml Barbitursäurelösung hinzu, und läßt dann das Kölbchen verschlossen 30 min stehen. Anschließend photometriert man mit Quecksilberlicht und Filter 570 (beliebiges Photometer der Leitz-Werke, Wetzlar). — Die Auswertung geschieht nach der Formel

$$\% \text{ Pyridin} = \frac{50{,}9 \cdot m}{E \cdot P}.$$

Hierbei bedeuten: m Extinktionsmodul in cm^{-1}; E Einwaage in Gramm; P die in den 1 Liter-Meßkolben abpipettierte Menge (20 bzw. 2 ml).

Die Abb. 3 zeigt die Eichkurve, wie sie unter Analysenbedingungen erhalten wird.

Der zeitliche Anstieg des Extinktionsmoduls während der Ausbildung des Polymethinfarbstoffes ist der Abb. 4 zu entnehmen. Die in der Vorschrift angegebene Wartezeit von 30 min zwischen dem Hinzufügen der Barbitursäure und der Messung ist eine Mindestzeit. Sie kann, wie man der Abb. 4 entnimmt, überschritten werden, ohne daß dadurch das Ergebnis verfälscht wird. Die sonstigen in der Arbeitsvorschrift genannten Zeiten müssen jedoch streng eingehalten werden.

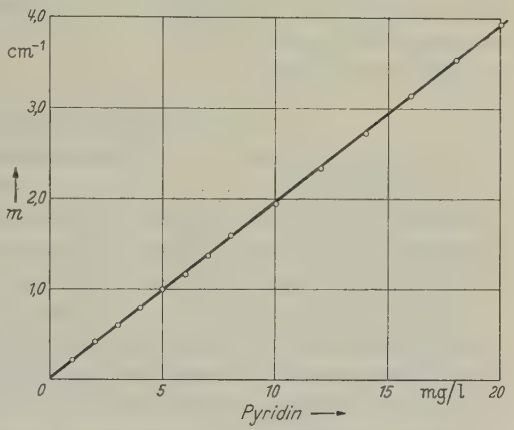


Abb. 3. Eichkurve zur Bestimmung von Pyridin in der α-Picolin-Fraktion

Wird die Probe zu dem Gemisch aus Kaliumcyanid, Chloramin und Salzsäure nicht sofort, sondern erst nach 1 min hinzugegeben, so resultiert ein Fehler von −4% des Meßwertes; wird die vorgeschriebene Wartezeit vor Zugabe der Barbitursäure um 1 min überschritten, so beträgt der Fehler +1%. Falsche Dosierung der Reagentien hat ebenfalls Fehler zur Folge. Je 0,1 ml zuviel an Reagens bewirken folgende Abweichungen beim Extinktionsmodul (Tab. 2).

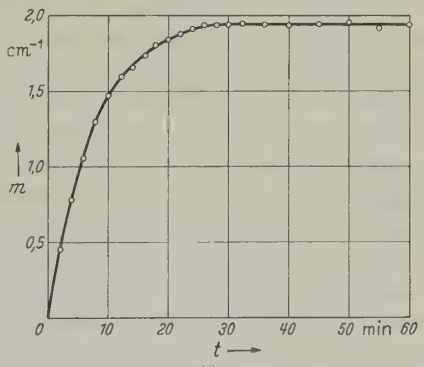


Abb. 4
Zeitliche Ausbildung des Pyridin-Polymethinfarbstoffes

Bei genauem Einhalten der Vorschrift lassen sich gute Analysenergebnisse erzielen. So fanden wir bei einer Probe, die 95,44% α-Picolin, 4,12% Pyridin und 0,44% Wasser enthielt, als Mittel aus zwei

Tabelle 2

Überschuß an Reagens	Fehler %
0,1 ml KCN-Lösung	− 2
0,1 ml Chloraminlösung	− 0,2
0,1 ml HCl	− 4
0,1 ml Barbitursäurelösung . . .	+ 0,1

Versuchen 4,16 ± 0,05% Pyridin in guter Übereinstimmung mit dem gegebenen Wert.

Eine direkte Bestimmung von α-Picolin in der α-Picolin-Fraktion ist nach unserem Verfahren nicht möglich. Man wird die indirekte Methode wählen und eine Pyridin- und Wasserbestimmung durchführen. Die eventuell vorhandenen, stets aber sehr kleinen (unter 0,2%) Pyrrolmengen stören die Pyridinbestimmung nicht, da Pyrrol keinen Polymethinfarbstoff liefert.

4. γ-Picolin-Bestimmung

Das γ-Picolin kommt in der Praxis einerseits als Hauptbestandteil in der β-Picolin-Fraktion vor, andererseits kann es als Verunreinigung des technisch reinen β-Picolins und α,α′-Lutidins auftreten. Im reinen α-Picolin wird es hingegen wegen seines wesentlich höher liegenden Siedepunktes kaum vorzufinden sein. Seine Bestimmung im α-Picolin würde keinerlei Schwierigkeiten bieten, sofern das α-Picolin frei von Pyridin wäre. In diesem Falle darf man einfach nach der S. 11 gegebenen Vorschrift ohne jede Korrektur arbeiten. Jedoch hat dieser Fall nur theoretisches Interesse, da technisch reines α-Picolin stets mit Pyridin verunreinigt ist und die dicht beieinander liegenden Absorptionsbanden der Polymethinfarbstoffe aus Pyridin und γ-Picolin eine Bestimmung des letzten neben Pyridin unmöglich machen würden.

Im Prinzip ist die Vorschrift zur Bestimmung des γ-Picolins ganz ähnlich der auf S. 8 gegebenen Vorschrift zur Pyridinbestimmung. Der wesentliche Unterschied besteht nur darin, daß ohne Salzsäurezusatz gearbeitet wird und die Messung bereits 10 min nach Zugabe der Barbitursäure erfolgt, da die Ausbildung des Farbstoffes wesentlich rascher vor sich geht. Allerdings bleibt der maximale Extinktionsmodul nicht so lange erhalten, wie im Falle des Pyridins (Abb. 4). Daher darf die optische Messung zwar nicht vor der 10., aber auch nicht nach der 20. Minute, gerechnet vom Zugeben der Barbitursäure, vorgenommen werden.

Die Lage der Absorptionsbande des aus dem γ-Picolin gebildeten Farbstoffes (vgl. Abb. 1) zwingt eigentlich dazu, mit weißem Licht und Filter 600 zu arbeiten; die große Steilheit der Bandenflanken bedingt jedoch einen beträchtlichen Filterfehler[5]. So wurde, wie im Falle der Pyridinbestimmung, auch jetzt mit Quecksilberlicht und Filter 570, also der Hg-Linie 578 mμ, gearbeitet, obgleich dadurch eine Verminderung der Nachweisempfindlichkeit in Kauf genommen werden mußte.

Die mit dem γ-Picolin in der β-Picolin-Fraktion in gleicher Größenordnung vorkommenden Basen β-Picolin und α,α′-Lutidin üben einen gewissen Einfluß auf die Größe der Absorption aus und bedingen daher eine kleine Korrektur bei der Auswertung. Einzelheiten hierüber werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Analysenvorschrift zur Bestimmung von γ-Picolin.

Reagentien. 1. 1%ige wäßrige Kaliumcyanidlösung (p. a. Merck). — 2. 1%ige wäßrige Chloraminlösung (p. a. Merck). — 3. 1%ige wäßrige Barbitursäurelösung (f. wiss. Zw. Merck).

Arbeitsvorschrift. Etwa 1 ml der auf γ-Picolin zu untersuchenden Probe wird in einem 100 ml-Meßkolben abgewogen. Nach der Wägung wird sofort mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Je nach dem γ-Picolin-Gehalt der vorgelegten Probe werden verschiedene, nachstehend angegebene Mengen dieser wäßrigen Lösung in einen 1 Liter-Meßkolben abpipettiert; der Kolben wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die abzupipettierenden Mengen sind: bei γ-Picolin-Gehalten unter 5% (in technisch reinem β-Picolin oder α,α'-Lutidin) der gesamte Kolbeninhalt von 100 ml; bei Gehalten von 5—50% 10 ml; bei Gehalten über 50% 5 ml.

Die so vorbereitete, mit Wasser verdünnte Probe wird zur Durchführung der optischen Messung benutzt.

In ein kleines trockenes Erlenmeyer-Kölbchen gibt man *pausenlos* nacheinander, am besten aus Mikrobüretten, 1 ml Kaliumcyanidlösung und 5 ml Chloraminlösung, sowie aus einer Pipette 5 ml der mit Wasser nach Vorschrift verdünnten Probe. Nach Umschwenken läßt man das Gemisch *genau* 10 min stehen und fügt dann unter erneutem Umschwenken aus einer Bürette 10 ml Barbitursäurelösung hinzu. Nach weiteren 10 min, jedoch spätestens nach 20 min wird mit Quecksilberlicht und Filter 570 (beliebiges Photometer der Leitz-Werke, Wetzlar) photometriert. — Die Auswertung geschieht nach folgenden Formeln (Bedeutung der Buchstaben *m*, *E* und *P* siehe S. 8).

A. γ-Picolin-Bestimmung in technisch reinen Substanzen (bis 5% γ-Picolin):

a) Bestimmung in β-Picolin: $\%\ \gamma\text{-Picolin} = \dfrac{8{,}13 \cdot (m - 0{,}125)}{E}$,

b) Bestimmung in α,α'-Lutidin: $\%\ \gamma\text{-Picolin} = \dfrac{3{,}63 \cdot m}{E}$;

B. γ-Picolin-Bestimmung in der β-Picolin-Fraktion (5—100% γ-Picolin):

$$\%\ \gamma\text{-Picolin} = \frac{424 \cdot m}{E \cdot P}.$$

Der nach B. ermittelte Wert ist nur angenähert und muß bei gleichzeitig anwesendem α-Picolin und α,α'-Lutidin korrigiert werden.

Korrektur. Für je 1% (α-Picolin + α,α'-Lutidin) ist 0,01% abzuziehen. Die Summe der Prozentgehalte der beiden letztgenannten Basen ergibt sich als

$$\alpha\text{-Picolin} + \alpha,\alpha'\text{-Lutidin} = 100 - (\gamma\text{-Picolin} + \beta\text{-Picolin}).$$

Auswertungsbeispiel siehe S. 14.

5. β-Picolin-Bestimmung

Die Bestimmung des β-Picolins, welches als Verunreinigung des technisch reinen γ-Picolins und des technisch reinen α,α'-Lutidins, aber auch als Hauptbestandteil der β-Picolin-Fraktion auftritt, wird durch die gleichzeitige Anwesenheit der anderen Basen in stärkerem Maße als die Bestimmung des γ-Picolins beeinflußt. An der Abb. 2 (S. 7) erkennt man, daß die optische Messung am zweckmäßigsten mit weißem Licht und Filter 495 (Leitz) durchgeführt wird. Man entnimmt jedoch dem Verlauf der Absorptionskurven auch, daß sowohl α- als auch γ-Picolin, von denen

zwar nicht das erste, wohl aber das letzte in der β-Picolin-Fraktion in größerer Menge enthalten ist, bei 495 mμ eine nicht zu vernachlässigende Absorption hervorrufen. Eine Bestimmung von β-Picolin in der β-Picolin-Fraktion setzt also eine gleichzeitige Ermittlung des γ-Picolin-Gehaltes voraus.

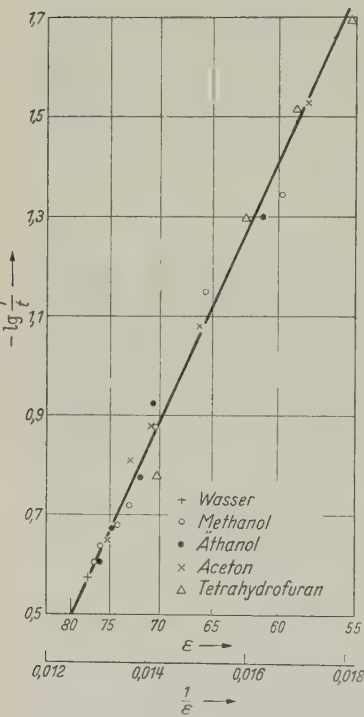


Abb. 5. Bildungsgeschwindigkeit des β-Picolin-Polymethinfarbstoffes in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

Der aus β-Picolin gebildete Polymethinfarbstoff entsteht in wäßriger Lösung zwar sehr schnell, die Lösung hat aber auch die unangenehme Eigenschaft, sehr rasch wieder an Farbintensität zu verlieren. Die für die Ermittlung des Extinktionsmoduls zur Verfügung stehende Zeit, während der der Modul einen praktisch konstanten Wert hat, beträgt nur knapp 1 min. Es mußte daher unter allen Umständen versucht werden, diese Zeit zu verlängern. Es lag der Gedanke nahe, dies dadurch zu erreichen, daß man die Reaktion nicht in Wasser, sondern in einem passend zusammengesetzten Gemisch aus Wasser und einem geeigneten organischen Lösungsmittel ablaufen ließ. Wie Versuche an Gemischen von Wasser mit Methanol, Äthanol, Aceton und Tetrahydrofuran zeigten, ist die Zeitdauer, während der der Extinktionsmodul innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit konstant bleibt, etwa halb so lang wie die Zeit, die vom Augenblick der Zugabe der Barbitursäure bis zur Erreichung des maximalen Extinktionswertes, also der vollständigen Ausbildung des Farbstoffes, verstreicht. Aus theoretischen Überlegungen heraus kann man erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymethinfarbstoffbildung exponentiell von der reziproken Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels, in dem sich der Farbstoff bildet, abhängt. Der reziproke Wert der Zeitdauer t von der Zugabe der Barbitursäure bis zur Ausbildung des Extinktionsmaximums ist zwar kein strenges, aber in gewissen Grenzen doch angenähertes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Trägt man den negativen Logarithmus von $1/t$ gegen $1/\varepsilon$ auf, so erhält man für die untersuchten Gemische innerhalb eines gewissen Bereiches wie erwartet eine Gerade (Abb. 5). Je kleiner die DK ist, um so länger dauert zwar die Ausbildung des Polymethinfarbstoffes, um so länger bleibt aber auch das Extinktionsmaximum erhalten. Da

die optische Analyse ihrem Charakter nach eine Schnellanalyse sein soll, muß in diesem Falle ein Kompromiß geschlossen werden. So wählten wir ein Lösungsmittel (Gemisch aus Wasser und Aceton), in dem sich das Extinktionsmaximum in etwa 12 min ausbildet und dann etwa 6 min, also eine Zeitdauer, die zur Durchführung der optischen Messung unbedingt ausreicht, unverändert erhalten bleibt.

Auf Grund der allgemeinen Untersuchungen ergab sich die nachstehende Vorschrift.

Analysenvorschrift zur Bestimmung von β-Picolin.

Reagentien. 1. 1%ige wäßrige Kaliumcyanidlösung (p. a. Merck). — 2. 1%ige wäßrige Chloraminlösung (p. a. Merck). — 3. 1%ige wäßrige Barbitursäurelösung (f. wiss. Zw. Merck). — 4. Aceton.

Arbeitsvorschrift. Etwa 1 ml der auf β-Picolin zu untersuchenden Probe wird in einem 100 ml-Meßkolben abgewogen. Nach der Wägung wird sofort mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Je nach dem β-Picolin-Gehalt der vorgelegten Probe werden verschiedene, nachstehend angegebene Mengen dieser wäßrigen Lösung in einen 1 Liter-Meßkolben abpipettiert; der Kolben wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die abzupipettierenden Mengen sind: bei β-Picolin-Gehalten unter 5% (in technisch reinem α,α′-Lutidin) der gesamte Kolbeninhalt von 100 ml; bei Gehalten von 5—50% 10 ml; bei Gehalten über 50% 5 ml.

Die so vorbereitete, mit Wasser verdünnte Probe wird zur Durchführung der optischen Messung benutzt.

In ein kleines trockenes Erlenmeyer-Kölbchen gibt man *pausenlos* nacheinander, am besten aus Mikrobüretten, 1 ml Kaliumcyanidlösung und 5 ml Chloraminlösung, sowie aus einer Pipette 5 ml der mit Wasser nach Vorschrift verdünnten Probe. Nach Umschwenken läßt man das Gemisch *genau* 10 min stehen. Dann fügt man unter erneutem Umschwenken aus einer Bürette 5 ml Aceton und 10 ml Barbitursäurelösung hinzu und läßt das Kölbchen verschlossen 12 min stehen. Anschließend wird mit Glühlicht und Filter 495 (beliebiges Photometer der Leitz-Werke, Wetzlar) photometriert, wobei darauf zu achten ist, daß die Küvetten mit Deckgläsern verschlossen werden und die optische Messung nicht länger als 5 min dauert. — Die Auswertung geschieht unter Zuhilfenahme folgender Formeln (Bedeutung der Buchstaben *m*, *E* und *P* siehe S. 8).

A. β-Picolin-Bestimmung in technisch reinem α,α′-Lutidin:

$$\%\,\beta\text{-Picolin} = \frac{2{,}38 \cdot m}{E} \cdot$$

Korrektur. Für je 1% gleichzeitig anwesenden γ-Picolins (Bestimmung nach S. 11) müssen 0,125% abgezogen werden.

B. β-Picolin-Bestimmung in der β-Picolin-Fraktion:

$$\%\,\beta\text{-Picolin} = \frac{253 \cdot m}{E \cdot P} \cdot$$

Korrektur. Für je 1% gleichzeitig anwesenden γ-Picolins müssen 0,125% abgezogen werden. Da das α-Picolin in der β-Picolin-Fraktion nur in geringen Mengen vorkommt, kann in der Praxis auf jede Korrektur wegen gleichzeitig anwesenden α-Picolins verzichtet werden, da ihr Betrag in die Fehlerbreite des Bestimmungsverfahrens fällt. Bei sehr hohen α-Picolin-Gehalten muß für je 1% α-Picolin 0,033% abgezogen werden.

Die Bestimmung von β-Picolin neben viel γ-Picolin ist nach der letzten Formel zwar möglich, jedoch nicht empfehlenswert, da unter diesen Umständen die Korrektur größer als der zu bestimmende Betrag und der letztere daher zu ungenau wird.

Auswertungsbeispiel für eine Bestimmung von β- und γ-Picolin in der β-Picolin-Fraktion. — Gegeben eine Gemisch aus 11,6% α-Picolin, 20,6% β-Picolin, 41,0% γ-Picolin u. 26,8% α,α'-Lutidin. — Es werden von der Probe in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen: $E = 0{,}961$ g. Nach dem Auffüllen des Kolbens werden in einen 1 Liter-Meßkolben abpipettiert: $P = 10$ ml. — Die optische Messung ergibt:

γ-Picolin:	β-Picolin:
Schichtdicke $d = 1$ cm,	Schichtdicke $d = 0{,}5$ cm,
Extinktion $E = 0{,}931$;	Extinktion $E = 0{,}491$;
Extinktionsmodul $m =$	Extinktionsmodul $m =$
$\frac{E}{d} = 0{,}931\ \text{cm}^{-1}$.	$\frac{E}{d} = 0{,}982\ \text{cm}^{-1}$.

Auswertung. I. Ohne Korrekturen. 1. γ-Picolin: $\frac{424 \cdot 0{,}931}{0{,}961 \cdot 10} = 41{,}1\%$;

2. β-Picolin: $\frac{253 \cdot 0{,}982}{0{,}961 \cdot 10} = 25{,}8\%$.

II. Mit Korrekturen. Für 41,1% γ-Picolin ist der oben gefundene β-Picolin-Gehalt um $41{,}1 \cdot 0{,}125 = 5{,}1\%$ zu vermindern. Mit dieser Korrektur ergibt sich für den β-Picolin-Gehalt $25{,}8 - 5{,}1 = 20{,}7\%$. — Der Gehalt an β- und γ-Picolin ist demnach zusammen $41{,}1 + 20{,}7 = 61{,}8\%$. Daraus folgt für die Summe von α-Picolin und α,α'-Lutidin $100 - 61{,}8 = 38{,}2\%$. Der Gehalt von 38,2% (α-Picolin + α,α'-Lutidin) bewirkt beim γ-Picolin-Gehalt eine Korrektur von $38{,}2 \cdot 0{,}01 = 0{,}4\%$. So ergeben sich unter Benutzung der Korrekturen die folgenden Prozentgehalte. Gefunden: γ-Picolin $41{,}1 - 0{,}4 = 40{,}7\%$; Fehler $-0{,}3\%$. β-Picolin $25{,}8 - 5{,}1 = 20{,}7\%$; Fehler $+0{,}1\%$.

Tabelle 3. *Bestimmung von β- und γ-Picolin in Gemischen, deren Zusammensetzung etwa derjenigen der β-Picolin-Fraktion entspricht*

Gegeben				Gefunden				
α-	β-	γ-	α,α'-Lutidin	β-	γ-	Fehler		Bemerkung
Picolin %			%	Picolin %		β-Picolin %	γ-	
0	76,9	10,0	13,1	76,2	10,3	−0,7	+0,3	Ohne Korrektur für α-Picolin
5,0	10,0	80,0	5,0	9,9	79,6	−0,1	−0,4	
5,0	30,0	60,0	5,0	29,5	59,7	−0,5	−0,3	
5,0	50,0	25,0	20,0	49,8	25,1	−0,2	+0,1	
5,0	80,0	10,0	5,0	80,4	9,8	+0,4	−0,2	
8,2	16,7	14,1	61,0	17,1	14,3	+0,4	+0,2	
15,0	40,0	20,0	25,0	40,0	19,5	±0	−0,5	
20,0	30,0	25,0	25,0	30,3	24,3	+0,3	−0,7	
40,0	20,0	20,0	20,0	20,1	19,5	+0,1	−0,5	Mit Korrektur für α-Picolin
50,0	20,0	25,0	5,0	20,0	24,9	±0	−0,1	

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus je zwei Parallelbestimmungen.

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit unserer Bestimmungsmethoden haben wir sowohl technische Produkte als auch von uns selbst hergestellte Mischungen analysiert. Die Ergebnisse sind nachstehend wiedergegeben.

Technisch reines γ-Picolin; Reinheitsgrad etwa 90%; gefunden: 90,0 $\pm$ 0,5%. — Technisch reines β-Picolin; Reinheitsgrad 96—98%; gefunden: β-Picolin 97,3 $\pm$ 0,4%, γ-Picolin 2,88 $\pm$ 0,03%. — Technisch reines α,α'-Lutidin; Reinheitsgrad unbekannt; gefunden: β-Picolin 2,49 $\pm$ 0,03%, γ-Picolin 2,37 $\pm$ 0,03%.

Zusammenfassung

Es wird eine auf der ZINCKE-KÖNIGschen Reaktion — bei der jedoch an Stelle des Pyridins gegebenenfalls die verschiedenen Picoline treten und statt eines primären aromatischen Amins Barbitursäure verwendet wird — aufgebaute photometrische Bestimmungsmethode für Pyridin in der α-Picolin-Fraktion, sowie für β- und γ-Picolin in der β-Picolin-Fraktion und einigen technisch reinen Produkten beschrieben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] ANGYAL, S. J.: Austral. chem. Inst. J. Proc. **14**, 12 (1947). — [2] ASMUS, E., u. H. GARSCHAGEN: diese Z. **138**, 404 (1953). — [3] ASMUS, E., u. H. GARSCHAGEN: diese Z. **138**, 414 (1953). — [4] ASMUS, E., u. H. GARSCHAGEN: diese Z. **139**, 81 (1953). — [5] ASMUS, E.: Optik **9**, 108 (1952). — [6] BAUDET, J.: C. R. Acad. Sci. Paris **234**, 2454 (1952). — [7] COULSON, E. A., and J. L. HALES: Analyst (London) **78**, 114 (1953). — [8] DENSHAM, A. B., D. J. LANGSTON and G. GOUGH: J. chem. Soc. (London) **1952**, 2433. — [9] GOLUMBIC, C.: Analyt. Chemistry **24**, 1849 (1952). — [10] HERINGTON, E. F. G.: Analyst (London) **76**, 90 (1951); vgl. diese Z. **136**, 227 (1952). — [11] JERCHEL, D., u. W. JACOBS: Angew. Chem. **65**, 342 (1953); vgl. diese Z. **141**, 462 (1954). — [12] KIMURA, S., and T. KATSUMOTO: Coal Tar **3**, 365 (1951). — [13] KIMURA, S., and T. KATSUMOTO: J. chem. Soc. Japan **73**, 87 (1952). — [14] KÖNIG, W.: J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904). — [15] KUHN, H.: Z. Elektrochem. **53**, 165 (1949). — [16] SAKAMOTO, SH.: J. pharmac. Soc. Japan **71**, 173 (1951); vgl. diese Z. **138**, 296 (1953). — [17] VIGNES, R., u. P. CHERVET: C. R. Acad. Sci. Paris **232**, 1419 (1951). — [18] WALKER, W. R.: Austr. J. Sci. **13**, 84 (1950). — [19] ZINCKE, T.: Liebigs Ann. Chem. **333**, 340 (1904).

Prof. Dr. E. ASMUS, Münster (Westf.), Hindenburgplatz 55

Aus dem Laboratorium der AG. für Zinkindustrie vorm. W. Grillo, Duisburg-Hamborn

Die Ursache des Farbumschlages der Zinktitration nach Urbasch*

Von

E. Eberius

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 10. September 1955)

Die maßanalytische Bestimmung des Zinks mit Cyanoferrat(II) und Uransalz als externem Tüpfelindicator wurde 1864 von Galetti[6] eingeführt. Die Verbesserung der Methode durch Verwendung von Fe^{3+} als internem Indicator erfolgte 1922 durch Urbasch[10]. Die Vorgänge bei der Indizierung nach Galetti sind ohne weiteres verständlich, dagegen ist die Ursache des Farbumschlages der Urbasch-Titration noch ungeklärt. Im Verlaufe dieser Fällungstitration färbt sich der durch Zugabe von $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ zu Zn^{2+}-haltigen Lösungen ausfallende Niederschlag in Gegenwart von Fe^{3+} blau. Im Umschlagspunkt vollzieht sich ein Farbwechsel nach rahmfarben. Der Vorgang ist reversibel.

Hierzu bemerkt Urbasch 1922: „Bezüglich der zwischen dem Berliner Blau und Ferrocyanid sich abspielenden Reaktion bin ich noch zu keinem abschließenden Ergebnis gelangt." Funk[5] schreibt 1945 im Fresenius/Jander: „Der Grund für das Verschwinden der Blaufärbung ist nicht sicher bekannt", und im Biltz/Fischer[2] heißt es 1953: „Das Verfahren gibt vortreffliche Werte; man weiß aber noch nicht warum." Es erschien daher reizvoll, Klarheit über den Chemismus des Farbwechsels dieser seit mehr als 30 Jahren routinemäßig gehandhabten Methode zu gewinnen.

Die Titration

Gemäß der bewährten Originalvorschrift werden etwa 0,25 g Zink, enthalten in 150 ml einer siedendheißen, wäßrigen Lösung von 3—10 g Ammoniumchlorid und 0,3 mg Fe^{3+}, so lange mit einer Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung (1 ml ~ 10 mg Zink) unter lebhaftem Schwenken bis zum Umschlag von Blau nach Rahmfarben titriert. Der Umschlag kündigt sich durch Ausblassen und Wiederkehren der Bläue an. Das Bestehenbleiben der Rahmfarbe wird durch unvermeidbares, geringfügiges Übertitrieren erzielt, wobei ein zu weit gehender Überschuß einen Grünstich verursacht. Der Überschuß wird mit eingestellter Zn^{2+}-Lösung bis zum scharfen Umschlag nach blau zurückgenommen. Der Wirkwert der Cyanoferrat(II)-lösung wird empirisch gegen reines Zink gestellt. Urbasch empfiehlt, die im Laufe der Erz- und Metallanalyse anfallenden sauren Zinklösungen mit Ammoniak gegen wenig

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

Methylorange zu neutralisieren und dann mit 3 Tropfen Salzsäure (1 : 1) anzusäuern. Nach seiner allgemein bestätigten Feststellung täuscht ein Überschuß von 0,5 ml Titriermittel über den Umschlag einen Mehrgehalt an Zink vor. So entspricht z. B. nach Urbasch ein Mehr von 1 ml einem Überwert von 0,17% Zink, von 5 ml 0,37% Zink, wozu Urbasch bemerkt: „Die Ursache dieser Erscheinung ist anscheinend Adsorption von Ferrocyanid durch das Kaliumzinkferrocyanid". Hinsichtlich der Indicatormenge warnt er vor einem größeren Zusatz als 0,3 mg Eisen, weil dadurch der Umschlag bei der Rücktitration unscharf wird.

Versuchsbedingungen

Um den Einfluß der zahlreichen Analysenfaktoren kennenzulernen, variierte man sie einzeln und in Kombination und leitete eine dem Zweck der Untersuchung angepaßte Arbeitsweise ab.

a) Die *Temperatur* kann zwischen 50 und 100° C schwanken. Unter 50° C verzögert sich die Einstellung des Umschlages.

b) Der p_H-*Wert* kann zwischen 1,0 und 5,0 liegen. Unter 1,0 ist der Umschlag unscharf, über 5,0 kann sich Zinkhydroxyd bilden.

c) Das *Volumen* und der *Zinkgehalt*. Brauchbar sind Zinkgehalte zwischen 50 und 500 mg in 100 bis 500 ml, d. h. die molaren Konzentrationen können unbedenklich zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ und $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ variieren.

d) *Ammoniumchlorid*. Die Metall- und Erzlösungen der Praxis enthalten stets Ammoniumchlorid in unterschiedlichen Mengen. Die Gehalte können ohne Bedenken zwischen 0 und 20 g/200 ml liegen.

Aus a—d ergibt sich als leicht einhaltbare und selbst gegen grobe Schwankungen unempfindliche Standardisierung: Titration bei 90° C nach vorheriger Erwärmung der vorzulegenden Zinklösung im Wasserbad, p_H 3,5—4,5, 200 ml als Ausgangsvolumen mit 400 mg Zink, 250 ml als Endvolumen und etwa 2 g Ammoniumchlorid.

e) *Indicatorkonzentration*. Unter vorstehenden Bedingungen wurde nach der optimalen Konzentration gesucht. Weniger als 0,2 mg Fe^{3+} färbten zu schwach, 0,3—0,5 mg gaben einen vorzüglichen Umschlag, 0,6—2 mg erhöhten zwar die Farbtiefe, erweiterten jedoch das Umschlagsintervall. Mehr als 2 mg verursachten einen unbrauchbaren Farbübergang von Tiefblau nach Blaugrün. Für die vorliegende Untersuchung wurden 0,5 mg/200 ml gewählt, um in Filtraten und Teilabnahmen möglichst viel Eisen für die photometrischen Bestimmungen zur Verfügung zu haben. In bekannter Weise wurde das Gesamteisen mit Sulfosalicylsäure, Fe^{3+} mit Rhodanid, Fe^{2+} mit o-Phenanthrolin oder α, α'-Dipyridyl bestimmt.

f) *Titrierlösung*. Diese wurde durch Lösen von $K_4\,[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$ (p. a.) mit ausgekochtem destilliertem Wasser hergestellt und der Titer gegen Zink 99,9995 so eingestellt, daß 1,00 ml genau 1,00 ml der Zinklösung mit 10,0 mg Zink entsprachen. Da jede Cyanoferrat(II)-lösung von vornherein und durch Altern Cyanoferrat(III) enthält, wurde dieses durch Titration mit Dithionitlösung, eingestellt gegen Cyanoferrat(III)

und Indigodisulfonat als Indicator, bestimmt. Cyanoferrat(III)-freie Lösungen wurden durch allmähliche Zugabe sehr kleiner Mengen festen Dithionits bis zur merkbaren Entfärbung des Indigodisulfonates hergestellt. Solche Lösungen sind außerordentlich sauerstoffempfindlich. Aufbewahrung und Handhabung können nur unter Ausschluß von Luft erfolgen.

g) *Filtrationen.* Sämtliche Niederschläge sind flockig und ändern im Laufe der Titration die Dispersität bis zu einem erheblichen Solanteil. Filtriert wurde stets durch Kolloidmembranfilter (mittel).

Befunde

1. Titration ohne Indicator. Bei der Titration eisenfreier Zinklösungen beginnt bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt der Niederschlag zu peptisieren. Über eine Suspension bildet sich bei Überschuß an Cyanoferrat(II) teilweise ein Sol, das bei der Rücktitration mit Zn^{2+} wieder koaguliert. Die Niederschläge beiderseits des Äquivalenzpunktes sind rein weiß, das Filtrat der Untertitration farblos, das der Übertitration je nach dem Gehalt des Cyanoferrats(II) an Cyanoferrat(III) gelblich bis grünlich. Die Farbtiefe verstärkt sich durch Schütteln an der Luft.

2. Titration des Indicators. Obgleich der Nachweis von Fe^{3+} als Berliner Blau mit Cyanoferrat(II) als sichere und empfindliche Reaktion bekannt ist, ist diese an Umstände gebunden, die bei den hier vorliegenden Bedingungen nicht gegeben sind. Versetzt man die zinkfreie, aber 0,3—2,0 mg Fe^{3+}-haltige Lösung allmählich mit Cyanoferrat(II), so ist weder eine Blaufärbung noch ein Ausflocken von Berliner Blau zu beobachten. Die Lösung opalisiert gelblich und zeigt den Tyndall-Effekt. Erst nach längerem Stehen oder Ansäuern verändert sich der Farbton nach Blau. Bei höheren Eisengehalten tritt die Bläuung, jedoch unter merklicher Bildung der gelblichen Vorstufe, rasch ein. Überschüssiges Cyanoferrat(II) hellt die Gelbfärbung wie die Bläuung bis zu zwei Drittel der ursprünglichen Extinktion auf und verschiebt die Blaubildung zu höheren Eisen(III)-Gehalten. In den Lösungen der gelben Vorstufe sind weder Fe^{3+} noch Fe^{2+} nachweisbar. Durch Zugabe von Zn^{2+} fällt aus der Vorstufenlösung ein blauer Zinkniederschlag aus. Das Filtrat ist farblos und klar.

3. Untertitration. Hierunter sei der Bereich bis zum Umschlagspunkt verstanden, ausgehend von vorgelegter Zinklösung. Nähert man sich schrittweise dem Umschlagspunkt, filtriert nach jedem Schritt und bestimmt das Eisen im Filtrat, so findet man die in Abb. 1 wiedergegebene Abnahme des Eisens in Abhängigkeit vom Ausgangsgehalt und der Verarmung der Lösung an Zink. Das Fe^{3+} verschwindet proportional zum Zink. Eine Sättigung, wonach der ausgefallene Zinkniederschlag entsprechend seiner Oberflächenentwicklung nur eine gewisse Menge Fe^{3+}

aufnehmen kann und dessen Überschuß in Lösung bleibt, ist nicht beobachtet worden. Der Niederschlag sieht blau aus. Das Filtrat enthält Fe^{3+}, kein Fe^{2+} und kein Cyanoferrat(II). Vergrößert man die Indicatormenge auf 10—30 mg Fe^{3+}, so erhöht sich der Verbrauch an Cyanoferrat(II) um die entsprechende Menge, d. h. die Eisen-Ionen werden gleich denen des Zinks durch Cyanoferrat(II) gefällt bzw. gebunden. Es tritt kein Umschlag ein, weil der tiefblaue Niederschlag selbst durch einen Überschuß an Cyanoferrat(II) nicht mehr hinreichend entfärbt wird. Das Verschwinden von Fe^{3+} und das Auftreten unverbrauchten Fällungsmittels ist nur durch Untersuchung des klaren, farblosen Filtrates zu verfolgen. Also selbst bei so hohen Eisengehalten erfolgt die farbgebende Umsetzung am oder im Niederschlag und nicht wie bei den Fällungstitrationen nach Mohr oder Volhard in der Lösung.

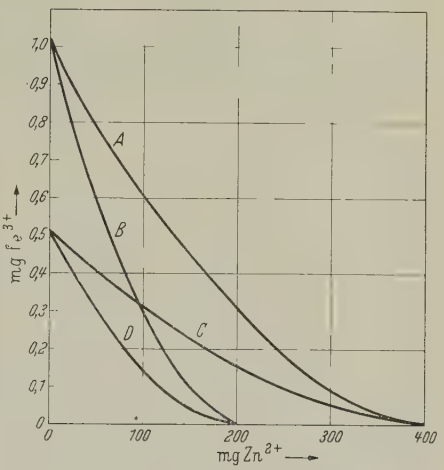


Abb. 1.
Abfall des Fe^{3+}-Gehaltes während der Titration

Wäscht man den blauen Niederschlag der Untertitration mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Rhodanidreaktion, schlämmt dann den Niederschlag in ungefähr 20 ml 1 m Zn^{2+}-Lösung auf und prüft im Laufe mehrerer Stunden auf Eisen-Ionen in der überstehenden Lösung, so sind weder Fe^{3+} noch Fe^{2+} nachweisbar. Das in Gegenwart von Zink eingebaute Eisen ist so fest gebunden, daß es nicht gegen Zink ausgetauscht wird.

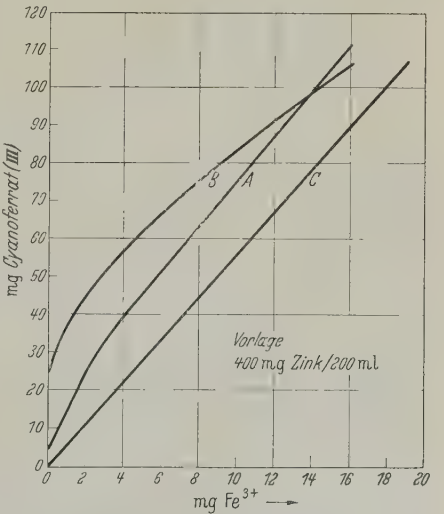


Abb. 2. Gehalt des Filtrates nach dem Umschlag an Cyanoferrat(III) in Abhängigkeit von der Fe^{3+}- Indicatormenge

4. Übertitration. Nach Überschreiten des Umschlagspunktes sieht der mit Wasser gewaschene Niederschlag rahmfarben aus, das Filtrat grünlichgelb. Außer dem überschüssigen Cyanoferrat(II) enthält es

normalerweise Cyanoferrat(III), aber weder Fe^{3+} noch Fe^{2+}. Im Vergleich zum Gehalt an Cyanoferrat(II) ist der Gehalt an Cyanoferrat(III) beträchtlich. Der Anteil an letzterem setzt sich zusammen aus der mit dem Titriermittel eingebrachten Menge, dem durch Luftoxydation entstandenen Cyanoferrat(III) und wie sich zeigt, noch dem durch die Umsetzung des Cyanoferrats(II) mit dem Fe^{3+}-Indicator gebildeten Cyanoferrat(III). 400 mg Zink wurden unter den bekannten Bedingungen, aber

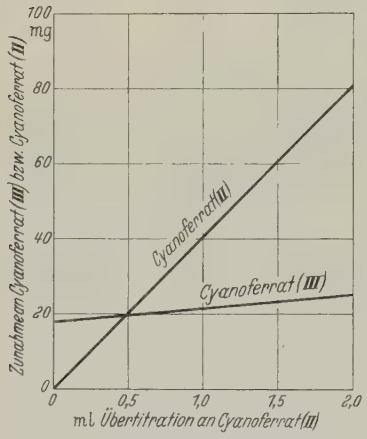


Abb. 3. Gehalt an beiden Cyanoferraten nach dem Umschlag

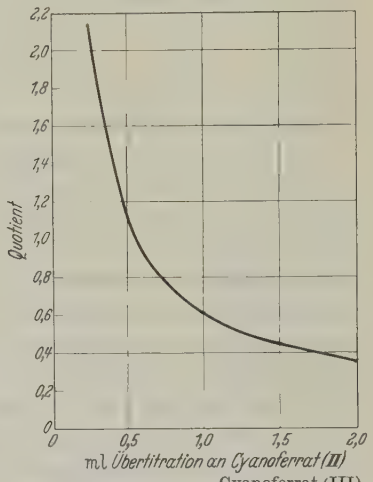


Abb. 3a. Molverhältnis $\frac{\text{Cyanoferrat (III)}}{\text{Cyanoferrat (II)}}$ bei Übertitration nach Abb. 3

mit verschieden hohen Indicatorzugaben mit 50 ml Cyanoferrat(II)-lösung übertitriert (Abb. 2, S. 19). Beim Versuch A enthielten diese 50 ml 5,0 mg Cyanoferrat(III) als Grundwert, beim Versuch B 23,5 mg. Die Gerade C repräsentiert den aus der Oxydation des Cyanoferrats(II) durch Fe^{3+} errechneten Gehalt an dreiwertiger Verbindung. Mehrere gleichartige Versuche mit cyanoferrat(III)-freiem Titrationsmittel ergaben Werte, die mit geringen Abweichungen um C streuten. A und B liegen im ganzen Verlauf höher als C.

Legt man einer Modellbetrachtung einen Ausgangsgehalt von 14 mg Cyanoferrat(III) in den zur Titration von 400 mg Zink benötigten 40 ml Cyanoferrat(II)-lösung mit etwa 45 mg $K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$ im ml zugrunde, wobei bei einer Übertitration von 2,0 ml durch die beiden Oxydationsursachen der Cyanoferrat(III)-gehalt auf 25 mg ansteigen soll, so erhält man die aus den beiden Linienzügen der Abb. 3 ablesbaren, in der Lösung befindlichen Mengen beider Cyanoferrate. Es ist bemerkenswert, daß bei einer Übertitration bis zu 0,5 ml das Cyanoferrat(III) überwiegt. Die aus den Werten der Abb. 3 errechneten Molgehalte, in der Größenordnung von 2 bis $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter liegend, ergeben das in Abb. 3a wieder-

gegebene Molverhältnis, aufgetragen über den überschüssigen Millilitern der Cyanoferrat(II)-lösung. Zwischen dem Umschlagspunkt (0 ml) und ungefähr 0,7 ml Übertitration liegt das Molverhältnis zugunsten des Cyanoferrats(III) zwischen ∞ und 1.

Ein durch Übertitration erhaltener und mit luftfreiem Wasser von allen löslichen Salzen befreiter weißer Zinkniederschlag bläut sich an der Luft, desgleichen bei Behandeln mit verdünntem Hydroperoxyd. Beim Tränken mit Rhodanidlösung rötet er sich nicht, dagegen bei Verwendung von Rhodanid + Hydroperoxyd. Saugt man durch einen gewaschenen, weißen Niederschlag eine Lösung von o-Phenantrolin oder α, α'-Dipyridyl hindurch, so röten sich Niederschlag und Filtrat. Demnach enthält der Niederschlag der Übertitration reaktionsfähige Eisen-(II)-Ionen, aber keine der ursprünglich vorhandenen Eisen(III)-Ionen, weil diese eine entsprechende Menge Cyanoferrat(II) zur dreiwertigen Stufe oxydiert haben. Vermerkt sei, das keines der beiden Cyanoferrate eine Eisen-Ionenreaktion gibt, ebensowenig wie der durch Titration ohne Indicator erhaltene Zinkniederschlag.

5. Rücktitration. Der Umschlag bei Zugabe von Zn^{2+} ist sehr scharf. Befreit man jedoch den Niederschlag der Übertitration quantitativ vom Filtrat, so bleibt beim Behandeln des weißen Niederschlages mit Zn^{2+} die Blaufärbung aus, ebenfalls beim Behandeln des ausgewaschenen Niederschlages mit cyanoferrat(III)-freier Cyanoferrat(II)-lösung und anschließendem Übergießen mit Zinklösung. Fügt man ihm aber die abfiltrierte Titrationslösung oder einige Tropfen einer Cyanoferrat(III)-lösung hinzu und versetzt jetzt mit Zinklösung, so erscheint das Blau in gewohnter Weise am Niederschlag.

Nachdem somit die Notwendigkeit von Cyanoferrat(III) für den Umschlag und in Ergänzung zum Befund des Abschnittes „Übertitration" die Anwesenheit von reaktionsfähigem Eisen(II) im Niederschlag bestätigt werden konnte, fragte es sich, wann sich das Eisen(II) im Laufe der Titration bildet. Zur Klärung dieser Frage wurden Niederschläge der Untertitration, erhalten in Gegenwart von 0,1—0,5 mg Fe^{3+}, unter Ausschluß von Luft sorgfältig mit Wasser salzfrei gewaschen und mit cyanoferrat(III)-freier Cyanoferrat(II)-lösung digeriert. Der Niederschlag war weiß und das abgesaugte Filtrat frei von Eisen-Ionen und Cyanoferrat(III). Letzteres hätte sich entsprechend den vorhergehenden Befunden bilden müssen, falls der Niederschlag noch Fe^{3+} enthalten hätte. Wird nun ein solcherweise behandelter Niederschlag der Untertitration in Zinklösung aufgeschlämmt, so enthält das Filtrat dieser Suspension im Austausch gegen Zink bis zu einem Drittel des aus dem Indicatorzusatz aufgenommenen Eisens und zwar ausschließlich als Fe^{2+}. Demnach wird das Indicator-Eisen(III) entsprechend dem Fortschreiten der Titration als Eisen(II) in den Niederschlag eingebaut.

Erörterung der Befunde

Sucht man unter den Fällungstitrationen nach Phänomenen, die denen der Urbasch-Titration vergleichbar sind, so kommen lediglich die Titrationen mit Adsorptionsindicatoren nach Fajans[4] in Betracht. Gemeinsam ist beiden, daß das kationische (= Untertitration) und das anionische (= Übertitration) Gebiet durch bestimmte Zustände der Dispersität charakterisiert sind, daß der Äquivalenzpunkt im Intervall der Dispersitätsänderung liegt und daß die Brauchbarkeit des Titrationsablaufes von der kolloiden Oberflächenentwicklung des Niederschlages abhängig ist. Weitere Gemeinsamkeiten bestehen in der starken Farbbildung und im Farbumschlag an oder im Niederschlag und nicht in der wäßrigen Phase, sowie in einem optimalen Verhältnis des Indicators zu dem zu bestimmenden Kation. Bei Fajans liegt das Verhältnis zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ Mol Farbstoff/1 Mol Silberhalogenid, bei Urbasch um 1 bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol Fe^{3+}/1 Mol Zn^{2+}.

Unterschiede gegenüber den bekannten Adsorptionstitrationen bestehen darin, daß statt eines Farbstoffanions (z. B. des Eosins oder Fluoresceins) oder -kations (z. B. des Phenosafranins) ein einfaches anorganisches Kation (Fe^{3+}) Verwendung findet und daß der positiv aufgeladene Zinkkörper, als solcher in Analogie zum Fajansschen Silberkörper aufgefaßt, kein Anion, sondern anscheinend ein Kation adsorbiert. Ein besonders auffallender Unterschied liegt ferner darin, daß bei Fajans das adsorbierte Farbstoffanion mit dem desorbierten Farbstoffanion identisch ist, während bei der Urbasch-Titration das Eisen(III)-kation vom Niederschlag adsorbiert wird, aber bei der Desorption nicht wieder erscheint, sondern an seiner Stelle das Cyanoferrat(III)-anion auftritt.

Erwähnt sei, daß schon früher die Titration des Zinks mit den adsorptiven Eigenschaften des Niederschlags in Zusammenhang gebracht worden ist: unausgesprochen durch Urbasch mit seiner Warnung vor einem Zuviel an Methylorange bei der Neutralisation der Zinklösungen. Denn Methylorange wird am Niederschlag adsorbiert, verschiebt dessen Hellblau nach Rötlichblau, und der Umschlag erfolgt undeutlich von diesem Mischton nach Rötlich. Tananaev u. Georgobiani[9] beschreiben eine Zinktitration mit Methylrot als Adsorptionsindicator und einem irreversiblen Umschlag von Rot nach Farblos. Die Methode ist schwerfällig in der Handhabung, undeutlich und schleppend im Umschlag, jedoch als Hinweis auf die Möglichkeit einer Fällungstitration des Zinks mit Adsorptionsindizierung wichtig.

Betrachtet man im Sinne von Fajans den Niederschlag der Untertitration als Zinkkörper, d. h. als ein in den drei Richtungen des Raumes aus Zn^{2+} und $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ aufgebautes Ionengitter, das in Gegenwart von Zink-Ionen diese und in Gegenwart von Cyanoferrat(II)-Ionen letztere adsorbiert, so kann ein solcher Zinkkörper im Bereich der Unter-

titration in der zweiten Adsorptionshülle einbaufähige Anionen, aber keine Kationen (Fe^{3+}) adsorbieren. Nun hat die Titration des Indicators allein gezeigt, daß sich eine gelbliche Vorstufe des Berliner Blaus bildet, die bei Zugabe von Zn^{2+} mit dem Zinkniederschlag ausfällt. Seel[8] erwähnt als Umsetzungsprodukt von Fe^{3+} und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ein hochpolymeres, tiefblaues Anion $[Fe(CN)_6Fe]_x^{x-}$, das von Davidson[3] als $(Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6])^-$ formuliert und als Anion der Berliner Säure bezeichnet wird. Danach ist das lösliche Berliner Blau das Eisen(III)-Berlinat $Fe(Fe[Fe(CN)_6])_3$. Die Annahme ist also berechtigt, daß das Fe^{3+} durch das Cyanoferrat(II) in ein entsprechendes Anion übergeführt und daß dieses Anion und nicht das Fe^{3+} vom Zinkkörper adsorbiert wird. Bekanntlich erfährt die Farbe des Farbstoffanions bei der Adsorption an die Fajansschen Silberkörper eine auffallend starke Vertiefung. Das entspricht im vorliegenden Falle der Farbänderung des gelblichen „Prä-Berlinat-Anions" in kolloider Lösung zum Blau des Adsorbates, wahrscheinlich einhergehend mit der Wandlung des Prä-Berlinats zum hochpolymeren, tiefblauen Anion nach Seel. Im weiteren Verlauf der Titration wird der blaue Komplex in das Zinkcyanoferrat(II) eingebaut, das Eisen offenbar sogar in das Gitter selbst, wofür das Verhalten des gewaschenen Niederschlages der Untertitration gegenüber einem Zn^{2+}-Überschuß spricht und daß beim reversibeln Austausch der Ionen im Umschlagsgebiet keine freien Eisen-Ionen auftreten. Daß der Übergang Fe^{3+} zu Fe^{2+} und dessen Einbau verhältnismäßig leicht und rasch vor sich gehen, wird durch zwei Umstände begünstigt. Zn^{2+} hat einen Ionenradius von 0,83, Fe^{3+} von 0,67 und Fe^{2+} von 0,83 Å (d'Ans-Lax[1]), d. h. ein Übergang des Fe^{3+} mit dem in ein Zink-Ionengitter wenig passenden Ionenradius von 0,67 zum Fe^{2+} mit einem mit dem Zink-Ion identischen Radius wird vor sich gehen, sobald ein Reduktionsmittel vorhanden ist. Und das ist in diesem Falle durch das leicht reduzierend wirkende Cyanoferrat(II)-Ion gegeben.

Einfacher und ohne den Umweg über die Berlinate und Adsorptionsprobleme ausgedrückt, kann man die Vorgänge während der Untertitration so beschreiben, daß das Fe^{3+} als Fe^{2+} in das Gitter des Niederschlages eingebaut wird und daß es infolge des Ladungswechsels nicht als das Berliner Blau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ vorliegt, sondern als Turnbulls Blau $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Die Gleichgewichtsformulierung Wibergs[7]

$$[Fe(CN)_4]^{4-} + Fe^{3+} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+},$$

wonach infolge Elektronenaustausches weitgehend analoge Verbindungen vorliegen dürften, wird hier im Hinblick auf den Nachweis des Elektronenaustausches bestätigt, aber das Gleichgewicht ist völlig nach rechts verschoben.

Beim Erreichen des Umschlagsintervalles und beim Umschlag selbst geht in Analogie zu den Fajansschen Silberkörpern der positiv geladene Zinkkörper in den negativ geladenen Cyanoferrat(II)-körper über. Die durch das gleichzeitige Peptisieren auf ein Vielfaches vergrößerte Oberfläche adsorbiert die gittereigenen Cyanoferrat(II)-Ionen unter Ersatz und Abdrängen des am eingebauten Fe^{2+} befindlichen Cyanoferrats(III). Damit verwandelt sich das Turnbulls Blau $Fe^{II}{}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ in das Berliner Weiß $Fe^{II}{}_2[Fe^{II}(CN)_6]$. Das ist der Umschlag!

Durch das abgetauschte Cyanoferrat(III) wird die wäßrige Phase grünstichig. Bei der Rücktitration mit Zn^{2+} wird nicht nur der Überschuß an Cyanoferrat(II) durch Zink-Ionen in das schwerlösliche Zinkcyanoferrat(II) übergeführt, sondern auch das im eingebauten Berliner Weiß gebundene Cyanoferrat(II), so daß sich bei dem relativ hohen Angebot an vorher abgespaltenem Cyanoferrat(III) Turnbulls Blau zurückbildet.

Aus den anders gelagerten Verhältnissen des Angebotes beider Cyanoferrate vor und nach dem Umschlag erklärt sich auch dessen Schleppen und die Notwendigkeit der Übertitration, wenn man vom Zinkkörper herkommt, sowie der scharfe Einsatz des Farbwechsels bei der Rücktitration.

Im Gegensatz zu der aus Zink und Cyanoferrat(II) entstehenden schwerlöslichen, weißen Verbindung ist der aus Cyanoferrat(III) und Zink sich bildende braune Niederschlag weitaus löslicher und auch unbeständiger gegenüber den Eisenverbindungen des Cyanoferrats(II) und Turnbulls Blau. Dieser Umstand ist wesentlich für die Erklärung der Beobachtung Urbaschs, daß eine zu weit gehende Übertitration einen Mehrbefund an Zink vortäuscht. Die im Abschnitt „Übertitration" erwähnte Luftoxydation des überschüssigen Cyanoferrats(II) zum Cyanoferrat(III) und dessen Unvermögen, einen beständigen Zinkniederschlag zu bilden, bedingen einen Minderverbrauch von Zink bei der Rücktitration, der als ein Mehr an vorgelegtem Zink in das Ergebnis eingeht.

Zusammenfassung

Bei der Titration des Zinks nach Urbasch mit Cyanoferrat(II) und Fe^{3+} als internem Indicator erfährt letzteres während des gemeinsamen Ausfallens mit dem Zinkniederschlag, wobei das Fe^{3+} zunächst in anionischer Bindung am positiv geladenen Zinkkörper adsorbiert wird, eine Umladung zu Fe^{2+} und einen Einbau in den Niederschlag entsprechend einem Eisen(II)-Eisen(III)-cyanoferrat. Beim Umschlag entsteht unter gleichzeitiger Peptisation des flockigen Niederschlages der negativ geladene Cyanoferrat(II)-körper unter Austausch des am Fe^{2+} gebundenen Cyanoferrats(III) gegen Cyanoferrat(II), wodurch ein Farbwechsel von blau nach rahmfarben eintritt. Bei der Rücktitration läuft der entgegengesetzte Vorgang ab, sofern genügend Cyanoferrat(III) zur Verfügung

steht. Dessen Entfernung verhindert die Reversibilität. Der den Titrationen von Fajans mit organischen Adsorptionsindicatoren entsprechende Wechsel des farbgebenden Indicatoranions gegen das Anion des Ionengitters des Niederschlages erfolgt hier im vom Bekannten abweichender Weise dadurch, daß der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt durch den Austausch zweier anorganischer Anionen an einem dem Platzwechsel nicht unterliegenden akzessorischen Kation des Niederschlages verursacht wird.

Literatur

[1] D'Ans, J., u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2 Aufl., S. 183/84, Berlin 1949. — [2] Biltz, H., W. Biltz u. W. Fischer: Ausführung quantitativer Analysen, 6. Aufl., S. 319, Stuttgart 1953. — [3] Davidson, J.: J. chem. Educat. **14**, 238 (1937). — [4] Fajans, K.: Adsorptionsindikatoren für Fällungstitrationen, in: Neuere maßanalytische Methoden, Band 33, 6. Aufl., der Sammlung: ‚Die chemische Analyse', hsgg. v. W. Böttger, S. 278, Stuttgart 1951. — [5] Funk, H.: Handbuch d. analyt. Chemie, hsgg. v. Fresenius/Jander, 3. Teil, Band IIb, S. 84, Berlin 1945. — [6] Galetti, M.: Bull. Soc. chim. Paris [2] **2**, 83 (1864). — [7] Holleman, A. F., u. E. Wiberg: Lehrbuch d. anorg. Chemie, 34.—36. Aufl., S. 538, Berlin 1955. — [8] Seel, F.: Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen, S. 89, Weinheim 1955. — [9] Tananaev, I., u. M. Georgobiani: diese Z. **107**, 92 (1936). — [10] Urbasch, S.: Chemiker-Ztg. **46**, 53, 97 (1922); vgl. diese Z. **86**, 175 (1931).

Dr. E. Eberius, Duisburg-Hamborn, Weseler Straße 1

Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH., Goslar

Methoden zur Quecksilberbestimmung in Erzen und Hüttenprodukten*

Von

F. Ensslin, H. Dreyer und O. Lessmann

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 13. September 1955)

Mit den Fortschritten der Metallgewinnung erlangen die in den Erzen in kleinen und kleinsten Mengen enthaltenen Nebenmetalle wachsende Bedeutung. Ihre Gewinnung kann für die Bewertung des Erzes sogar eine gewisse Rolle spielen. Sie reichern sich meist in irgendwelchen Zwischenprodukten des Herstellungsverfahrens des Hauptmetalles mehr oder weniger vollkommen an, welche dann einer besonderen Verarbeitung unterzogen werden.

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

Als Träger für das Quecksilber, welches bis jetzt nur aus ausgesprochenen Quecksilbererzen, wie Zinnober und gediegenem Quecksilber, gewonnen wurde, kommen eine Reihe von sulfidischen Mineralien in Frage. Das wichtigste hiervon ist die Zinkblende, welche das Quecksilber in Form von Quecksilbersulfid neben Cadmiumsulfid, Eisensulfid in das Gitter eingebaut enthält. Die Größenordnung des Quecksilbergehaltes kann zwischen 0,0 und 0,8% schwanken.

Die Quecksilberbestimmung in diesen Größenordnungen neben den vielen anderen Metallen bereitet meist erhebliche Schwierigkeiten.

Vor kurzem veröffentlichten H. Dreyer u. O. Lessmann[1] eine Arbeit, in welcher die heute bei der technischen Gewinnung des Quecksilbers übliche Bestimmungsmethode nach Eschka als für diese kleinen Gehalte unsicher bezeichnet wurde.

Die von H. Fischer u. G. Leopoldi[2] angegebene Methode zur Bestimmung des Quecksilbers mit Dithizon liefert einwandfreie Ergebnisse, ist aber in Bezug auf Reinheit der Reagentien und Arbeitsgeräte sehr anspruchsvoll. Für die Endbestimmung wurde ein maßanalytisches Verfahren mit Hilfe von Dithizon ausgearbeitet. Dieser Arbeitsweise geht eine Destillation des Quecksilbers als Quecksilber(II)-chlorid voraus, wodurch eine vollkommene Abtrennung des Quecksilbers von den übrigen Metallen mit Ausnahme geringer Mengen Arsen, Antimon und Germanium erreicht wird. Diese stören aber weder bei der Dithizonmethode noch bei der gravimetrischen Bestimmung als Quecksilbersulfid nach einer abgeänderten Methode von Volhard.

Wir haben nun die Methode von Dreyer u. Lessmann dahingehend erweitert, daß sie jetzt sowohl für sehr kleine Quecksilbergehalte, wie sie in sulfidischen Erzen vorliegen, als auch zur Bestimmung beliebig hoher Quecksilbergehalte geeignet ist. Im wesentlichen besteht das Verfahren in einer Destillation aus schwefel- und salzsaurer Lösung als Quecksilber-(II)-chlorid und der anschließenden Bestimmung des Quecksilbers, welche bei niedrigen Gehalten nach der Dithizonmethode und bei größeren Mengen nach der gravimetrischen Methode durchgeführt wird.

Destillation

Die in der obigen Arbeit[1] angegebene Methode liefert nur einwandfreie Ergebnisse bis zu Quecksilbermengen von etwa 50 mg. Größere Mengen können dabei nicht ohne weiteres überdestilliert werden, da die Salzsäure schon vollkommen übergegangen ist, ehe das Quecksilber quantitativ verflüchtigt werden konnte. Man kann sich hierbei damit behelfen, daß die Destillation mehrfach wiederholt wird.

Die neue Arbeitsweise gestattet praktisch beliebige Mengen Quecksilber von den übrigen Bestandteilen in einem Arbeitsgang durch Destillation zu trennen. Hierdurch ist es bei der häufig ungleichmäßigen Verteilung des

Quecksilbers möglich, auch mit großen oder sogar sehr großen Einwaagen zu arbeiten, um einen guten Durchschnittswert zu erhalten.

Arbeitsweise

Die Einwaage (1—10 g), je nach der erwünschten Quecksilberausbeute, wird mit Wasser eben angeschlämmt und in einem Gemisch von 10 (bis 50) ml Salzsäure (1,19) und 3 (bis 15) ml Salpetersäure (1,4) gelöst, worauf man die Stickoxyde durch Erhitzen auf dem Wasserbad möglichst weitgehend verflüchtigt. Die Lösung samt einem meist vorhandenen Niederschlag spült man mit möglichst wenig Wasser in das Destillationskölbchen 2 der Apparatur (Abb. 1) über und versetzt durch den Tropftrichter mit 20 ml Schwefelsäure (1+1). Nun wird destilliert, bis die Schwefelsäure zu rauchen beginnt. Durch den Tropftrichter setzt man 25 ml Salzsäure (1+1) tropfenweise so hinzu, daß die Zugabe etwa 45 bis 50 min dauert. Während der Destillation beträgt die Temperatur im Übergangsrohr 110 — 130° C. Das Stoßen während der Destillation wird durch Zugabe von Glasperlen verhindert. Nach Beendigung der Destillation wird der Kühler mit Wasser gespült und das Destillat entweder als Ganzes oder nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und nach Abnehmen eines Anteils der Analyse unterzogen.

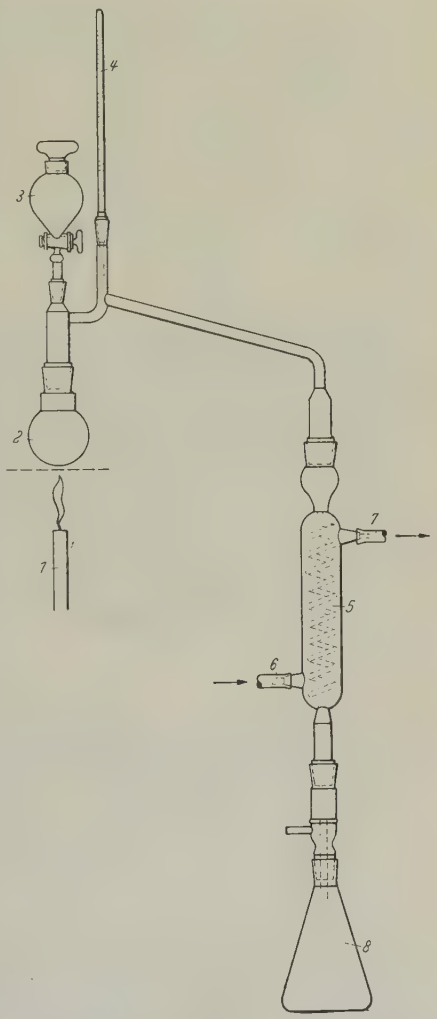


Abb. 1. Destillationsapparat zur Abtrennung von Quecksilber. 1. Gasbrenner, 2, Destillationskolben 100 ml, 3. Hahntrichter zum Nachgeben von Salzsäure, 4. Thermometer 0—150° C, 5. Kühler, 6./7. Kühlwasser, 8. Vorlage 300 ml

Zur Nachprüfung der Richtigkeit der Destillation wurden synthetische Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid mit wechselnden Gehalten an Quecksilber der obigen Behandlung unterworfen. Die Ergebnisse sind folgende (Angaben in mg Hg):

gegeben:	10	50	100	150
gefunden:	10,1	49,7	99,4	149,1.

Der Fehler liegt, wie dies zu erwarten war, im wesentlichen nach zu niedrigen Werten hin, beträgt aber auch bei 150 mg Quecksilber nicht mehr als —0,6% vom Quecksilberwert.

Maßanalytische Bestimmung mit Dithizon

Das Destillat oder ein aliquoter Teil davon, welche nicht mehr als 6 mg Quecksilber enthalten sollen, verdünnt man gegebenenfalls mit Wasser auf 100 ml und versetzt n einem 250 ml-Scheidetrichter mit 10 g Harnstoff, um die bei der Destillation mit übergegangene salpetrige Säure zu zerstören. Nach dem Verdünnen auf 200 ml setzt man Dithizonlösung hinzu, schüttelt durch und trennt die Tetrachlorkohlenstoffschicht ab. Das Ausschütteln wird so oft wiederholt, bis die Tetrachlorkohlenstoffschicht ihre rein grüne Farbe behält. Die vereinigten Tetrachlorkohlenstoffextrakte werden mit 10 ml Salzsäure (1,09) versetzt und gut durchgeschüttelt, wobei das Quecksilber in die wäßrige Schicht übergeführt wird, während das Dithizon und seine etwa vorhandenen Oxydationsprodukte in der Tetrachlorkohlenstoffschicht verbleiben. Die Säureextraktion wird nach dem Abtrennen der wäßrigen Schicht mit 5 ml Salzsäure wiederholt, die vereinigten wäßrigen Lösungen werden auf 100 ml verdünnt. Sie stellen die Ausgangslösung für die maßanalytische Bestimmung dar.

In einem 250-ml-Scheidetrichter wird die Lösung mit genau abgemessenen Mengen einer mit Hilfe einer Quecksilberstandardlösung eingestellten Dithizonlösung versetzt und ausgeschüttelt. Einen Anhalt über die hierfür etwa notwendige Menge hat man schon bei der Vorbereitung der Lösung (siehe oben) erhalten. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht, welche orangegelb gefärbt ist, wird abgetrennt. Den Zusatz von Dithizon und das Abtrennen wiederholt man so oft, bis die Tetrachlorkohlenstoffschicht eine Mischfarbe von Orange und Grün aufweist, wobei der Zusatz an Dithizon gegen Schluß der Bestimmung nur noch 0,1 ml beträgt. Zur Titration wurde bei höheren Gehalten eine Dithizonlösung verwendet, welche 400 mg Dithizon/l enthielt.

Die Nachprüfung dieser Methode mit Quecksilber(II)-chloridlösung mit bekanntem Quecksilbergehalt ergab die in Tab. 1 aufgeführten Resultate.

Tabelle 1

gegeben mg Hg	gefunden mg Hg		max. Abweichung in % vom Hg-Gehalt	
10	10,0	10,16	+ 1,6	
50	50,6	50,4	+ 1,2	
100	101,0	99,1	+ 1,0	— 0,9
150	152,2	150,2	+ 1,5	

Gewichtsanalytische Bestimmung

Das salzsaure Destillat bringt man durch 10%ige Natriumhydroxydlösung auf den p_H-Wert 8—10. Durch Zugabe von 10 g kristallisiertem Natriumsulfid entsteht Quecksilbersulfid, welches sich in dem vorhandenen Überschuß von Natriumsulfid zu Natriumdithiomercurat(II) wieder löst. Etwa bei der Destillation mit übergegangenes Arsen, Antimon und Germanium gehen ebenfalls als Natriumthiosalze in Lösung. Die so vorbereitete Lösung muß also klar und farblos sein, wenn die Destillation richtig geleitet war. Diese Lösung wird mit soviel Ammoniumnitrat versetzt, daß der Überschuß an Natriumhydroxyd in Ammoniak und Natriumnitrat und das gesamte Natriumsulfid in Ammoniumsulfid und Natriumnitrat verwandelt ist. In dieser Lösung ist das Quecksilbersulfid unlöslich. In dem vorliegenden Fall wurden 30 g Ammoniumnitrat zugegeben. Die Lösung wird auf 80° C erwärmt und das ausgefallene Quecksilbersulfid sofort auf einem Filtertiegel abfiltriert, mit warmem

Wasser und anschließend mit Alkohol gewaschen und bei 100° C oder im Vakuumexsiccator getrocknet. Arsen, Antimon und Germanium bleiben bei dieser Behandlung als Ammoniumsulfosalze in Lösung.

Tabelle 2

vorhanden % Hg	% Hg gefunden nach der Destillation mit anschließender Bestimmung mit			
	Dithizon		gravimetrisch	
3,25	3,25	3,25	3,19	
3,14	3,14	3,13	3,12	
1,01	1,01			
3,52	3,60			
17,44	17,51			
15,01 (a)	15,00		15,05	15,05
30,02 (a)	30,12		30,20	30,17

In Tab. 2 sind einige Ergebnisse von Analysen natürlicher Zwischenprodukte einer Quecksilberanlage (Stupp und öliger Schlamm) und einiger künstlicher Gemische von Zinkblende mit Quecksilberoxyd, bei denen der Quecksilbergehalt errechnet wurde (a), angegeben. Die Übereinstimmung der Werte kann als gut bezeichnet werden.

Literatur

[1] Dreyer, H., u. O. Lessmann: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 8, 236 (1955); vgl. diese Z. **149**, 152 (1956). — [2] Fischer, H., u. G. Leopoldi: Metall u. Erz **38**, 154 (1941).

Dr. F. Ensslin, Goslar/Harz, In der Wachtelpforte 6

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors*

III. Mitteilung

Die Bestimmung des P_2O_5-Gehaltes von Metall-Orthophosphatlösungen

Von

J. Fischer und G. Kraft

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 7. Oktober 1955)

Im Teil II dieser Studien[2] sind die Störungen, die bei der alkalimetrischen Titration der freien Phosphorsäure durch die Gegenwart von Metall-Ionen verursacht werden können, eingehend beschrieben worden.

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. Wilhelm Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

Bei der hier zu behandelnden Bestimmung des Gesamt-P_2O_5-Gehaltes (= Bestimmung des zweiten Äquivalenzpunktes) gelten ganz entsprechende Überlegungen. Die Zahl der störenden Ionen ist hier erheblich größer, weil die Mehrzahl der Metallphosphate im alkalischen Bereich unlöslich ist. Eine weitere Störung ergibt sich aus der hier stärker in Erscheinung tretenden Änderung der Zusammensetzung der bei der Titration ausfallenden Metallphosphate. Dabei werden als Folge der p_H-Zunahme durch die Titration aus den zunächst gefallenen sauren oder neutralen Phosphaten neutrale bzw. basische Salze. Dieser Vorgang verläuft unter Abgabe von H-Ionen aus dem Niederschlag an die überstehende Lösung, so daß aus dem Laugeverbrauch bei der Titration der P_2O_5-Gehalt nur berechnet werden kann, wenn die Zusammensetzung des Niederschlags am Titrationsendpunkt genau bekannt ist, was nur ausnahmsweise der Fall ist.

Von den zur Ausschaltung dieser Störungen genannten drei Wegen[2] haben sich hier die Entfernung der störenden Metall-Ionen durch Fällung, in anderen Fällen die durch Komplexbildung als gut brauchbar erwiesen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Bestimmung der freien Säure kommt hier der Komplexbildung eine besondere Bedeutung zu.

Kaliumoxalat, das von Schucht[5] bereits 1908 für spezielle Untersuchungen empfohlen worden ist, besitzt, wie ein eingehendes Studium gezeigt hat, eine recht universelle Anwendbarkeit. In ausreichendem Überschuß angewendet, kann es eine große Zahl von zwei- und dreiwertigen Metall-Ionen komplex in Lösung halten. Keine Komplexe bilden die Erdalkalien, doch werden diese quantitativ gefällt. Oxalat im Überschuß löst weiterhin die bei der Bestimmung der freien Säure gefällten Metallkobalt(III)-cyanide leicht wieder auf und verhindert dadurch eine Störung, die sich sonst aus der im alkalischen Bereich einsetzenden Umwandlung der komplexen Cyanide in Metallphosphate ergeben würde. Von entscheidender Bedeutung für die Brauchbarkeit all dieser Umsetzungen ist, daß die genannten Komplexbildungs-, Fällungs- und Lösungsreaktionen ohne Änderung der titrierbaren H-Ionenmenge verlaufen, wie dies im folgenden belegt wird.

1. Einfluß von Oxalat auf die Bestimmung der Phosphorsäure selbst

Die Wirkungsweise des von uns vorgeschlagenen Kaliumoxalatzusatzes sei zunächst an seinem Einfluß auf die Titration der Phosphorsäure selbst erläutert. Der Zusatz einer neutralen Oxalatlösung* zu reiner Phosphorsäure verhindert die Ausprägung des ersten Potential-

* Die Oxalatlösung muß, wie im Teil II dieser Studien näher ausgeführt[2], auf innere Neutralität, d. h. einen äquivalenten Gehalt von Kalium- und Oxalat-Ionen, eingestellt sein.

sprungs*. Dies erklärt sich daraus, daß die Dissoziationskonstante der ersten Stufe von H_3PO_4 zwischen den beiden von $H_2C_2O_4$ liegt und hat zur Folge, daß Phosphorsäure neben Oxalsäure nicht titrierbar ist.

Gibt man zu 10 ml 0,1 n H_3PO_4-Lösung 20 ml 30%ige $K_2C_2O_4$-Lösung (neutral, s. o.), so tritt, wie Abb. 1, Kurve 2 zeigt, der ohne diesen Zusatz (Kurve 1) sehr ausgeprägte erste Potentialsprung der Phosphorsäure nicht mehr in Erscheinung. Auf den zweiten Sprung der Phosphorsäure dagegen ist — wie sich auch aus dem Verhältnis der beiden hier in Frage kommenden (zweiten) Dissoziationskonstanten ergibt — der Oxalatzusatz ohne Einfluß. Der Gesamtlaugeverbrauch bis zum zweiten Sprung ist mit und ohne diesen Zusatz derselbe. Die Steilheit der Kurve im Wendepunkt ist in Gegenwart von Oxalat nur unwesentlich geringer als in oxalatfreien Alkaliphosphatlösungen (s. Abb.) und erlaubt bei sorgfältiger Messung eine einwandfreie Auswertung der Potentialkurven.

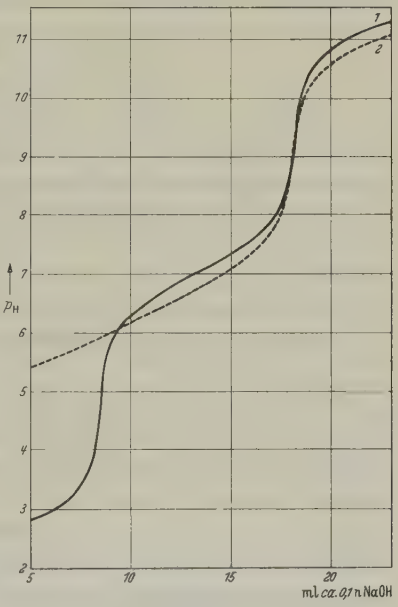


Abb. 1. Titration reiner Orthophosphorsäure ohne und mit Oxalatzusatz. 1. 10 ml etwa 0,1 n Orthophosphorsäure + 50 ml Wasser. 2. 10 ml etwa 0,1 n Orthophosphorsäure + 30 ml Wasser + 20 ml 30%ige $K_2C_2O_4$-Lösung

2. Oxalateinfluß auf die Bestimmung metall-ionenhaltiger Phosphorsäure

Der Zusatz von Oxalat verhindert — wie bereits ausgeführt — die Ausfällung von Metallphosphaten durch Bildung löslicher Oxalatokomplexe oder schwerlöslicher Metalloxalate. Auch hier kommt der erste Potentialsprung nicht zur Ausprägung. Gibt man das Oxalat aber bei der Titration erst zu, nachdem bereits etwas Metallphosphat ausgefallen ist, so geht dieses momentan wieder in Lösung. Auch Metalleisen(II)-cyanide und Metallkobalt(III)-cyanide werden augenblicklich gelöst. Erdalkali-Ionen in der Untersuchungslösung werden durch die Fällung als schwerlösliche Oxalate gegen Alkali-Ionen (K) ausgetauscht. Die Genauigkeit der Ermittlung des zweiten Äquivalenzpunktes der Phosphorsäure wird durch diese Umsetzungen in keiner Weise beeinträchtigt.

* Wird die Titration mit der Sb-Elektrode indiziert, so zeigt sich in der Nähe des ersten Äquivalenzpunktes ein ausgesprochener Knick (einer scheinbaren Aciditätserhöhung entsprechend), der auf ein anomales Verhalten der Sb-Elektrode in diesem p_H-Bereich zurückzuführen ist, eine Erscheinung, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

Die Stabilität der Oxalatokomplexe ist jedoch nicht übermäßig groß. Es ist deshalb notwendig, einen erheblichen Oxalatüberschuß anzuwenden. Um z. B. bei der Titration von 1 mVal H_3PO_4 (optimale Menge, vgl.[1]) 3 mVal Zn bis p_H 9 in Lösung zu halten, müssen in einem Titrationsvolumen von 50—60 ml 65 mVal $C_2O_4^{2-}$-Ionen (= 20 ml 30%ige $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Lösung) vorhanden sein. (Das billigere $Na_2C_2O_4$ ist wegen zu geringer Löslichkeit ungeeignet.) Bei einer Erhöhung der Alkalität auf über p_H 10 fallen die Metallphosphate wieder aus, was jedoch für die Titration der Phosphorsäure, deren Endpunkt vor p_H 10 liegt, ohne Bedeutung ist.

3. Anwendungsbereich

Die Verwendung von Kaliumoxalat als Zusatzreagens schaltet alle Störungen durch Zn-, Mn-, Cu-, Ni-, Co-, Cd-, Fe^{II}-, Al- und die Erdalkali-Ionen aus, die normalerweise die Bestimmung des zweiten Äquivalenzpunktes der Phosphorsäure unmöglich machen.

Die Störung bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure Fe^{III}-haltiger Lösungen beseitigt das Oxalatverfahren nicht. Die Bildung der Fe^{III}-Oxalatokomplexe verläuft unter Freiwerden von H-Ionen, die bei der Titration der Gesamt-Phosphorsäure mitbestimmt werden und damit Überwerte liefern.

Versuche mit Tartrat und Citrat ergaben, daß diese dem Oxalat als Komplexbildner unterlegen sind und aus dem gleichen Grunde die Durchführung der Gesamt-P_2O_5-Bestimmung bei Gegenwart von Fe^{III}-Ionen verhindern.

4. Genauigkeit

Eine Auswahl aus einem umfangreichen Untersuchungsmaterial ist in Tab. 1 wiedergegeben. Aus ihr errechnet sich ein mittlerer Fehler von

Tabelle 1. *Genauigkeit der Gesamt-P_2O_5-Bestimmung in Metall-Orthophosphatlösungen nach dem Oxalatverfahren.* Titriert wurden 10,00 ml etwa 0,1 n H_3PO_4 mit einem Soll-Laugeverbrauch von 10,16 ml für die zweite Stufe

Metallzusatz	Laugeverbrauch für die 2. Stufe	Abweichung vom Sollverbrauch in %
0,2 mVal Mg^{2+}	10,20	+ 0,4
0,2 „ Ba^{2+}	10,14	— 0,2
1 „ Zn^{2+}	10,20	+ 0,4
2 „ Zn^{2+}	10,13	— 0,3
1 „ Cd^{2+}	10,16	0,0
0,2 „ Mn^{2+}	10,10	— 0,6
1 „ Mn^{2+}	10,20	+ 0,4
1 „ Fe^{2+}	10,18	+ 0,2
1 „ Co^{2+}	10,22	+ 0,6
1 „ Ni^{2+}	10,10	— 0,6
	Mittlerer Fehler	± 0,4%

$\pm$ 0,4% für den Gesamt-P_2O_5-Gehalt, der im Anschluß an die Bestimmung der freien Säure nach dem Kaliumkobalt(III)-cyanidverfahren (s. Teil II dieser Studien[2]) unter Verwendung von Kaliumoxalat titrimetrisch bestimmt wurde.

5. Arbeitsvorschrift

Die Apparatur und die Arbeitsweise sind im wesentlichen dieselben geblieben, wie sie in Teil I dieser Studienreihe[1] beschrieben wurden, doch haben sich einige Verbesserungen als sehr nützlich erwiesen. Die Störungen, die die Antimonelektrode — wie oben bereits erwähnt — in bestimmten p_H-Bereichen zeigt, zu denen weitere durch Fällungserscheinungen in manchen Phosphatlösungen kommen, sind der Grund dafür, daß wir heute ausschließlich die Glaselektrode verwenden. Das Messen mit selbst sehr hochohmigen Elektroden bereitet bei Verwendung eines von uns speziell für schwierige Titrationen entwickelten, direkt anzeigenden Potentiometers* keine Schwierigkeiten, weil es einen wesentlich höheren Eingangswiderstand als der früher hier verwendete Ultraionograph besitzt. Die für die Lösung der vorliegenden Aufgabe wesentliche, hohe Empfindlichkeit des Ultraionographen ist bei der Neukonstruktion — obwohl es sich bei ihr um ein Netzanschlußgerät handelt — nicht nur erhalten geblieben, sondern noch auf 1 Skt = 1 mV = 1,5 mm Skalenlänge erhöht worden.

Zum zweiten ist die beschriebene Kalomelelektrode[1] gegen eine solche mit eingeschmolzenem Asbestfaden ausgetauscht worden, die praktisch wartungsfrei arbeitet.

Schließlich sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die kombinierte Rührung — sowohl mechanisch als auch durch Einleiten von gereinigter Luft mit Hilfe einer Glasfritte[1] — sich sehr bewährt hat, weil die Störungen durch CO_2 damit auf ein Minimum reduziert werden.

Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure erfolgt in der gleichen Probe, in der in Gegenwart von Kaliumkobalt(III)-cyanid die freie Säure titriert wurde. Nach Überschreiten des ersten Potentialsprunges werden 20 ml einer 30%igen neutralen Kaliumoxalatlösung (hergestellt aus $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ p. a., das innere Neutralität besitzt) zu der Analysenlösung hinzugesetzt. Erst danach wird die Titration mit 0,1 n NaOH-Lösung in der üblichen Weise zu Ende geführt[1].

Aus dem Laugeverbrauch bis zum zweiten Sprung ($= G$ ml, gemessen vom Beginn der Titration und nicht vom ersten Sprung ab) und dem gegen eine primäre Kaliumorthophosphatlösung bekannten Gehalts gestellten Laugefaktor (f_p) errechnet sich der Gesamtphosphorsäuregehalt nach der Formel:

$$(G—H) \cdot f_p \cdot 7{,}1 = \text{mg Gesamt-}P_2O_5.$$

H ist dabei der Laugeverbrauch bis zum ersten Potentialsprung.

6. Indirekte Metallbestimmung in phosphorsauren Salzen

Methode A

Das im vorstehenden beschriebene Verfahren zur Bestimmung der ersten beiden Neutralisationsstufen der Orthophosphorsäure bietet — wie leicht einzusehen ist — die Möglichkeit zur indirekten Metallbestimmung

* Typ 527, Lieferant: Colora GmbH, Lorch-Württ.

in phosphorsauren Salzen. (Bei stärker basischen als primären Phosphaten ist vor den Titrationen eine gemessene überschüssige Menge einer starken Säure zuzufügen, die zur Bildung von primärem Phosphat und Neutralsalz führt.) Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist unter optimalen Bedingungen halb so groß wie die der direkten Phosphorsäurebestimmung, weil der Fehler, mit dem die Bestimmung jeder der beiden H_3PO_4-Stufen behaftet ist, zweimal in das Resultat eingeht. Je kleiner die Metallmenge im Verhältnis zur H_3PO_4-Menge wird, um so ungenauer wird die Methode, so daß etwa die Bestimmung des Alkaligehaltes reiner Phosphorsäure — eine alkalifreie Säure haben wir nicht in die Hände bekommen — aus der Differenz des Laugeverbrauchs für die beiden Stufen um den Faktor 2 bzw. ½ falsch sein kann. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der indirekten Metallbestimmung denen der direkten flammenphotometrischen Natriumbestimmung — K war nicht, andere Metalle waren nur in sehr geringen Mengen nachzuweisen — gegenübergestellt.

Tabelle 2. *Indirekte titrimetrische Bestimmung des Alkaligehaltes verschiedener Orthophosphorsäuren*

H_3PO_4 kz. Qualität	Laugeverbrauch in ml 0,1 n NaOH-Lösung		Alkali in Mol-%	% Na, flammenphotometrisch bestimmt
	für die 1. Stufe	für die 2. Stufe		
	(Einwaage: 10,00 ml etwa 0,1 n H_3PO_4)			
Merck, puriss.	9,73	9,95	2,2	1,3
A	10,17	10,27	1,0	0,4
B	10,22	10,52	2,9	1,5
C	9,69	10,04	3,5	

Bei den Säuren A, B und C handelt es sich um reine Qualitäten des Handels.

Methode B

Eine zweite Möglichkeit zu einer Metallbestimmung liefert der Vergleich des Laugeverbrauchs für die Erreichung des zweiten Äquivalenzpunktes, wenn einmal unter Fällung von Metallphosphat titriert wird, das andere Mal diese Fällung bei der Titration in der oben beschriebenen Weise (Oxalatzusatz) verhindert wird. Normalerweise besteht der Bodenkörper am zweiten Äquivalenzpunkt nicht aus sekundären Phosphaten, sondern ist stärker basisch. Der dadurch verursachte Mehrverbrauch an Lauge gestattet bei Kenntnis der Zusammensetzung des Niederschlags die Berechnung des Metallgehaltes. Die verschiedenen Möglichkeiten sind für die Grenzfälle in Tab. 3 zusammengestellt. Für die Durchführung der Berechnungen bedient man sich zweckmäßigerweise eines Faktors $f_{ü}$, der angibt, wieviel Val Metall einem Mehrverbrauch von 1 ml 1 n Lauge entsprechen. Seine experimentelle Ermittlung durch Titration von Phosphorsäure mit Zusatz bekannter Metallmengen bereitet keine Schwierig-

keiten. In Tab. 4 sind die so für Zn ermittelten Überwerte und Faktoren zusammengestellt. Wie man sieht, ist der Faktor $f_ü$ auf $\pm 10\%$ konstant, d. h. unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen sind die Niederschläge nach beendeter Fällung innerhalb dieser Grenzen von konstanter Zusammensetzung.

Tabelle 3. *Ableitung des Faktors $f_ü$*

a) Fällung als sekundäres Me^{II}-Phosphat

$$Na_2HPO_4 + Me^{2+} \rightarrow MeHPO_4 + 2\,Na^+.$$

Es werden bei der Fällung keine H^+-Ionen frei, d. h. es tritt kein Mehrverbrauch an Lauge auf.

$$f_ü = \infty.$$

b) Fällung als tertiäres Me^{II}-Phosphat

$$2\,Na_2HPO_4 + 3\,Me^{2+} \rightarrow Me_3(PO_4)_2 + 4\,Na^+ + 2\,H^+.$$

Für je 3 Atome Me^{II} = 6 Val Me^{2+} werden 2 Val H^+ frei, d. h. je Val Me^{2+} ergibt sich ein Laugemehrverbrauch von $^1/_3$ Val

$$f_ü = 3.$$

c) Fällung als basisches Me^{II}-Phosphat

$$Na_2HPO_4 + 2\,Me^{2+} + H_2O \rightarrow Me_2(OH)(PO_4) + 2\,Na^+ + 2\,H^+.$$

Für je 2 Atome Me^{II} = 4 Val Me^{2+} werden 2 Val H^+ frei, d. h. der Laugemehrverbrauch je Val Me^{2+} beträgt $^1/_2$ Val

$$f_ü = 2.$$

d) Fällung als basisches Me^{II}-Phosphat vom Hydroxylapatit-Typ

$$3\,Na_2HPO_4 + 5\,Me^{2+} + H_2O \rightarrow Me_5(OH)(PO_4)_3 + 6\,Na^+ + 4\,H^+.$$

Für je 5 Atome Me^{II} = 10 Val Me^{2+} werden 4 Val H^+ frei, d. h. der Laugemehrverbrauch je Val Me^{2+} beträgt $^4/_{10}$ Val

$$f_ü = 2{,}5.$$

Tabelle 4. *Experimentelle Ermittlung des Faktors $f_ü$ für Zn^{2+}*

mVal Zn	Mehrverbrauch an 0,1 n NaOH-Lösung		Mehrverbrauch von 1 ml 1 n NaOH-Lösung entspricht x mVal Zn (= Faktor $f_ü$ für Zn^{2+})
	in ml	in mVal	
0,05	0,20	0,02	2,5
0,1	0,45	0,045	2,2
0,15	0,62	0,062	2,4
0,2	0,81	0,081	2,5
0,3	1,28	0,128	2,3
0,5	2,30	0,23	2,2
0,7	3,30	0,33	2,2
3,0	11,73	1,173	2,6

$f_ü$ im Mittel = 2,36

Die Ergebnisse, die bei der Anwendung dieses Verfahrens bei der Zinkbestimmung in synthetischen Zinkphosphatlösungen erhalten wurden, sind in Tab. 5 (S. 36) den elektrolytisch ermittelten Zn-Werten gegenüber-

gestellt. Dabei sind die Zn-Werte aus den Titrationen mit dem als Mittelwert angenommenen Faktor $f_{ü} = 2{,}36$ nach:

$$\text{Zn in } g/l = \Delta \cdot 2{,}36 \cdot 65/2 \cdot 0{,}1$$

berechnet (Δ = Laugemehrverbrauch = Laugeverbrauch bei der Zn-Phosphatfällung — Laugeverbrauch mit Oxalatzusatz).

Tabelle 5. *Zinkbestimmungen in Zn-Orthophosphatlösungen mit Hilfe des Faktors $f_{ü}$*

1. Zn-Gehalt elektrolytisch in g/l	2. Zn-Gehalt titrimetrisch, mit $f_{ü}$ berechnet in g/l	3. Abweichung 2. von 1. in %
169	178	+ 5,3
152	165	+ 4,6
145	132	— 9,0
106	101	— 4,7
123	135	+ 10,0
124	133	+ 7,3
157	144	— 8,3

Die Tabelle bestätigt, daß die Genauigkeit des nach Methode B bestimmbaren Zn-Gehaltes $\pm$ 10% beträgt. Die normalerweise an eine analytische Bestimmung zu stellende Genauigkeitsforderung wird damit nicht erfüllt. Für eine schnelle orientierende Untersuchung (2 Titrationen) sowie für Betriebskontrollen ist sie jedoch durchaus geeignet, um so mehr, als im letzten Fall dabei die wesentlich höher liegende und mit etwa $\pm$ 4% anzugebende Reproduzierbarkeit des Verfahrens ausgenutzt werden kann.

Die Auswertung eines umfangreichen experimentellen Materials führt zu dem Ergebnis, daß Zn-, Fe^{II}-, Mn- und Ca-Niederschläge am zweiten Äquivalenzpunkt als Phosphate vom Hydroxylapatit-Typ entsprechend dem Faktor 2,5 vorliegen. Die Faktoren 2 und 3 haben wir nicht beobachtet, allerdings haben wir auch keine systematischen Untersuchungen in dieser Richtung angestellt.

Der Anwendungsbereich des Verfahrens B ist danach durch die folgenden Faktoren bestimmt:

1. Die Zusammensetzung des Metallphosphatniederschlags muß eine andere sein als die Zusammensetzung der Lösung.

2. Die Fällung des Metallphosphats muß bei Erreichung des zweiten Äquivalenzpunktes beendet sein. (Bei Mg und Ba z. B. ist dies nicht der Fall.)

3. Die Zusammensetzung des Niederschlags am zweiten Äquivalenzpunkt muß konstant sein. Der Grad dieser Konstanz bestimmt die Genauigkeit des Verfahrens. Hierzu sei bemerkt, daß die Fällungen zwar bei verschiedenen p_H-Bereichen beginnen und bei sich stetig ändernden

p_H-Werten erfolgen, daß dies aber unerheblich ist, solange nur eine genügend schnelle Umwandlung der Niederschläge erfolgt und ein definierter Zustand am Titrationsendpunkt erreicht wird.

Die beiden Methoden der Metallbestimmung A und B ergänzen sich in vorteilhafter Weise. Eine Differenz ihrer Befunde zeigt die Anwesenheit weiterer Kationen oder Anionen an. Neutralsalze geben sich allerdings auf diese Weise nicht zu erkennen.

7. Die Genauigkeit der alkalimetrischen Bestimmung von Orthophosphaten bei Verwendung von Farbindicatoren

Im vorstehenden ist gezeigt worden, wie die durch das Auftreten von Fällungen bei der alkalimetrischen Titration von Metallphosphaten verursachten Störungen ausgeschaltet werden können. Es soll anschließend untersucht werden, welche Genauigkeitseinbuße beim Ersatz der zunächst angewendeten elektrometrischen Indikation durch die colorimetrische eintritt. Grundsätzlich gilt das gleiche wie für die Bestimmung der reinen Phosphorsäure, da durch die Fällung bzw. Komplexbildung die p_H-Werte der Äquivalenzpunkte nicht geändert werden. Die gebräuchlichsten Indicatoren für die alkalimetrische Titration der Orthophosphorsäure sind Dimethylgelb und Phenolphthalein.

Bei einem elektrometrisch bestimmten Äquivalenzpunkt von p_H 4,4 bis 4,6 wäre an sich das Methylorange (3,0—4,4) dem Dimethylgelb (2,9 bis 4,0) vorzuziehen. Der Farbumschlag des letztgenannten Indicators ist jedoch erheblich besser zu beurteilen als der des Methylorange. Bei Verwendung von Dimethylgelb ist der erste Äquivalenzpunkt der Phosphorsäure beim ersten Auftreten einer rein gelben Farbe erreicht. (Indicatorkonzentration: 4 Tropfen 0,1%ige alkoholische Lösung auf 60 ml Titrationsvolumen.)

Bei schwermetallarmen Phosphatlösungen, in denen bis zum Erreichen des Titrationsendpunktes keine wesentliche Trübung auftritt, ist der Farbumschlag des Dimethylgelbs mit der gleichen Schärfe wie bei reinen H_3PO_4-Lösungen zu erkennen. Das erste Auftreten der rein gelben Farbe deckt sich genau mit dem potentiometrisch ermittelten Äquivalenzpunkt. Die Ergebnisse sind auf 2—4 Tropfen 0,1n Lauge reproduzierbar, was einem mittleren Fehler von $\pm$ 1% für Lösungen entspricht, die 70 mg P_2O_5 enthalten.

In Lösungen, aus denen die Schwermetalle als Eisen(II)-cyanide ausgefällt worden sind, ist die freie Säure nicht gegen Dimethylgelb titrierbar. Der Indicator wird als roter Farbstoff von dem voluminösen Niederschlag so stark adsorbiert, daß selbst erheblich übertitrierte Lösungen durch den aufgeschlämmten Niederschlag noch rot aussehen. Nach Absitzen der Fällung zeigt die Lösung bereits eine reingelbe Farbe, während der Bodenkörper noch völlig rote Färbung aufweist.

An Metallkobalt(III)-cyanidniederschlägen tritt eine derartige Adsorption des Indicatorfarbstoffes nicht auf. Das Dimethylgelb zeigt einen deutlichen Farbumschlag, wenn auch dessen genaue Feststellung durch die starke Trübung der Lösung erheblich erschwert wird. Die erreichten Resultate sind in diesem Fall auf etwa ± 3 Tropfen reproduzierbar.

Das speziell für die Bestimmung der freien Säure von der Pyrene Company, Ltd., London, empfohlene Indicatorengemisch Methylorange + Xylencyanol* bietet nach unseren Erfahrungen keine Vorteile gegenüber Dimethylgelb. Eine von Albright & Wilson, Ltd., London, angegebene Indicatormischung mit zwei Umschlagsbereichen (Bromkresolgrün, Methylrot, Phenolphthalein und p-Nitrophenol**) wird für die Bestimmung beider Phosphorsäurestufen empfohlen. Die Farbübergänge erfolgen für die erste Stufe von Orangerot über Farblos nach Blau, für die zweite von Grün über Grau nach Purpurfarben. Unsere Untersuchungen, die sich nur auf klare Lösungen erstreckten, führten zu folgendem Ergebnis: Die Farblosigkeit am ersten Äquivalenzpunkt ist innerhalb von zwei bis drei Tropfen reproduzierbar, im Mittel erscheint die colorimetrisch angezeigte Äquivalenz etwas früher — höchstens zwei Tropfen — als die elektrisch indizierte. Der Grauton am zweiten Äquivalenzpunkt ist schwer feststellbar, da die im Umschlagsgebiet auftretende Grün- bzw. Rotstichigkeit das Grau schwer erkennen läßt. Die Reproduzierbarkeit liegt bei zwei bis vier Tropfen; im Vergleich zu dem elektrisch indizierten Endpunkt tritt der colorimetrische um vier bis sechs Tropfen zu früh auf, kommt jedoch zu dem richtigen Wert, wenn man auf Reinpurpur titriert. Danach stellt die von Albright-Wilson angegebene Farbstoffmischung einen sehr brauchbaren Indicator mit zwei Umschlagsbereichen für die Bestimmung von Phosphorsäure und löslichen Phosphaten dar.

Für die Bestimmung des zweiten Umschlagspunktes liegt rein zahlenmäßig Thymolphthalein günstiger als Phenolphthalein, doch ist dessen schwachblauer Endpunktsfarbton bei der Eigenfarbe der Glasgefäße häufig schlechter zu erkennen als die entsprechende Rosafärbung des Phenolphthaleins. Es hat sich gezeigt, daß beim Titrieren mit Phenolphthalein auf ein ausgesprochenes Rot (siehe auch oben), einen Punkt, der auf ± 2 Tropfen reproduzierbar zu erkennen ist, der p_H-Wert des zweiten Äquivalenzpunktes angezeigt wird. (Indicatorkonzentration: 4 Tropfen 0,1%ige alkoholische Lösung in 60 ml Titrationsvolumen.)

Der von Kolthoff[4] empfohlene Zusatz von Kochsalz (bis zum Erreichen einer halbgesättigten Lösung) verhindert nicht die Hydrolyse der

* 200 mg Methylorange und 280 mg Xylencyanol gelöst in 50 ml Äthanol und mit Wasser auf 100 ml verdünnt (vgl. [3]).

** 150 mg Bromkresolgrün, 9 mg Methylrot, 600 mg Phenolphthalein und 470 mg p-Nitrophenol gelöst in 100 ml Äthanol.

Phosphorsäure, sondern verschiebt durch eine Salzwirkung den Umschlag des Phenolphthaleins ins Alkalischere. (Die elektrometrisch gemessenen Titrationskurven bleiben unverändert.)

Die mit einer Reihe von Zn-Phosphatlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei der Verwendung von Dimethylgelb (Titration auf Reingelb) und Phenolphthalein (Titration auf Reinrot) erhaltenen Analysenergebnisse sind in Tab. 6 den potentiometrisch bestimmten Werten gegenübergestellt. Dabei wurde der Störeinfluß des Zinks durch $K_3Co(CN)_6$-Zusatz und weiterhin durch Oxalatzusatz ausgeschaltet. Ähnlich gute Ergebnisse wurden auch bei Titrationen von Phosphaten der anderen zweiwertigen Metalle der $(NH_4)_2S$-Gruppe erhalten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei Verwendung von Farbindicatoren eine Genauigkeit der Gesamt-P_2O_5-Bestimmung von $\pm$ 3% zu erreichen ist (Tab. 6).

Tabelle 6. *Gesamt-P_2O_5-Bestimmung in Zinkphosphatlösungen unter Verwendung von Farbindicatoren*

1.	2.	3.
Gesamt-P_2O_5-Gehalt in Gramm P_2O_5/l		Abweichung 1. von 2. in %
mit Farbindicatoren titriert	potentiometrisch titriert	
200	197	+ 1,5
240	242	— 0,8
110	115	— 4,8
210	206	+ 2,0
245	250	— 2,0
360	352	+ 2,3
845	823	+ 2,7
410	409	+ 0,2

Zusammenfassung

1. Die bei der alkalimetrischen Gesamtphosphorsäurebestimmung metall-ionenhaltiger Lösungen infolge von Phosphatfällungen auftretenden Komplikationen lassen sich durch einen Zusatz von Kaliumoxalat — das als Komplexbildner oder als Fällungsmittel dient — ausschalten. Es gelingt dabei, eine Genauigkeit von $\pm$ 0,4% zu erreichen.

2. Die bei den Metallphosphatfällungen freiwerdenden H^+-Ionen gestatten einen Rückschluß auf die Zusammensetzung der Niederschläge und ermöglichen auch die Bestimmung des Metallgehalts der Lösungen. Diese Bestimmungen sind mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 10% durchzuführen.

3. Bei der Verwendung von Dimethylgelb und Phenolphthalein als Indicatoren bei der Titration metall-ionenhaltiger Phosphorsäure —

andere Indicatoren und Indicatormischungen sind von unterschiedlicher Brauchbarkeit — kann bei Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen eine zunächst nicht zu erwartende Genauigkeit von + 3% erreicht werden.

Literatur

[1] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **135**, 321 (1952). — [2] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **138**, 81 (1953). — [3] Hickmann, K. C. D., and R. P. Lindstead: J. chem. Soc. (London) **121**, 2502 (1922). — [4] Kolthoff, I. M., u. H. Menzel: Die Maßanalyse 2. Teil, 2. Aufl., S. 145 (1931). — [5] Schucht, L.: Chemiker-Ztg. **32**, 1201 (1908); vgl. diese Z. **55**, 412 (1916).

Prof. Dr. J. Fischer,
Inst. f. Anorg. Chemie der Universität, Frankfurt a. M., Robert Mayer-Straße 7—9

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Über eine argentometrische Methode zur Bestimmung von Selen*

Von
Harry Hahn und Uwe Viohl

(Eingegangen am 1. September 1955)

Bei präparativen Versuchen zur Darstellung von Ag_2Se haben wir[2] festgestellt, daß bei der Reduktion ammoniakalischer Silberselenitlösungen insbesondere bei einem Überschuß von Silber-Ionen das Selen quantitativ als Ag_2Se gefällt wird. Offenbar wird das Selenit-Ion unter diesen Bedingungen zum Selenid-Ion reduziert, das sofort mit den anwesenden Silber-Ionen unter Bildung des schwer löslichen Silberselenids reagiert. Auf Grund dieser Beobachtungen haben wir versucht, eine argentometrische Methode zur Bestimmung des Selens auszuarbeiten, bei der das im Überschuß zugegebene Silber durch Titration mit Ammoniumrhodanid nach Volhard bestimmt werden sollte.

Eine ähnliche Methode wurde bereits von K. Friedrich[1] ausgearbeitet, der jedoch das zunächst elementar abgeschiedene Selen anschließend in ammoniakalischer Lösung durch überschüssiges Silbernitrat nach der Umsetzungsgleichung:

$$4\,AgNO_3 + 3\,Se + 3\,H_2O = 2\,Ag_2Se + H_2SeO_3 + 4\,HNO_3$$

nur zum Teil in Ag_2Se, zum andern Teil in selenige Säure überführt. Der Überschuß der gemessenen Silbernitratlösung wird nach dem Ansäuern mit Ammoniumrhodanid nach Volhard ermittelt. Diese Methode gibt zuverlässige Werte für Selenmengen bis zu 20 mg.

Bei den präparativen Versuchen hatten wir zur Reduktion der Selenitlösungen schweflige Säure verwendet. Da jedoch die Reduktion unter diesen Bedingungen selbst in der Wärme sehr lange dauert, wurde

* Herrn Professor Dr., Dr. h. c. Wilhelm Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

zunächst nach einem schneller wirkenden Reduktionsmittel gesucht. Als solches erwies sich Hydrazinsulfat besonders geeignet. Da in ammoniakalischer Lösung aber auch Silber durch Hydrazinsulfat reduziert wird, mußte die Reduktion in saurem Medium durchgeführt werden. In salpetersaurer Lösung verlief die Reduktion des Selenit-Ions nur langsam und war selbst nach einigen Stunden auch in der Wärme unvollständig. In schwefelsaurer Lösung war die Reduktion zwar bereits nach 1—2stündigem Erhitzen auf dem Wasser- oder Sandbad beendet, die Rücktitration des im Überschuß zugesetzten Silbers machte jedoch Schwierigkeiten, da das gebildete Silberrhodanid unter diesen Bedingungen nicht ausflockte, wodurch die Erkennung des Endpunktes erschwert war. Diese Schwierigkeiten ließen sich jedoch beheben, wenn man zunächst die Reduktion in schwefelsaurer Lösung durchführte und vor der Titration des überschüssigen Silbers Salpetersäure zugab. Die Titration des überschüssigen Silbernitrats konnte bei Selenmengen bis zu etwa 40 mg direkt im Reaktionskölbchen durchgeführt werden, da kleinere Mengen des schwarzen Ag_2Se-Niederschlags die Erkennung des Umschlagspunktes nicht erschweren. Bei größeren Mengen Selen erwies es sich jedoch als vorteilhaft, die Bestimmung des Silbers in einem nach dem Absitzen des Niederschlages abpipettierten, aliquoten, niederschlagsfreien Teil der Lösung vorzunehmen, da bei Anwesenheit größerer Mengen Ag_2Se der Umschlagspunkt erst bei einem größeren Überschuß an Ammoniumrhodanid zu erkennen war, wodurch größere Minusfehler für das Selen verursacht wurden (vgl. Tab. 2, S. 42). Nach vielen Vorversuchen ergab sich die im folgenden beschriebene Arbeitsvorschrift.

Arbeitsvorschrift

Verwendete Reagentien. 0,1n Silbernitrat- und *0,1n Ammoniumrhodanidlösungen* waren Fixanalpräparate von Riedel—de Haën. Die Ammoniumrhodanidlösung wurde zur Sicherheit auch gegen die Silbernitratlösung eingestellt.

0,05m Selenitlösung wurde hergestellt aus im Hochvakuum doppelt destilliertem Selen (Merck), durch Lösen in Salpetersäure und Eindampfen bis zur vollständigen Entfernung der überschüssigen Säure. Der Gehalt der Lösung wurde zur Sicherheit durch jodometrische Titration nach H. VAN DER MEULEN[3] geprüft.

Verwendete Büretten. Zum Abmessen der Silbernitrat- und Ammoniumrhodanidlösungen wurden Mikrobüretten von 10 ml Inhalt mit einer Teilung in 0,02 ml und zum Abmessen der Selenitlösungen eine Mikrobürette mit 5 ml Inhalt und einer Teilung in 0,01 ml verwendet.

Ausführung. Die Selenitlösung wird in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 2—3 ml konz. Schwefelsäure versetzt und am besten auf dem Sandbad so lange erhitzt, bis vom Lösen der Probe u. U. vorhandene Salpetersäure vertrieben ist. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit destilliertem Wasser auf etwa 50—100 ml verdünnt, mit einer entsprechenden Menge 0,1n Silbernitratlösung im Überschuß versetzt, auf einem Wasser- oder Sandbad nahe bis zum Sieden erhitzt und zunächst mit einer Spatelspitze Hydrazinsulfat unter Umschwenken des Kölbchens versetzt. Die Lösung färbt sich durch das ausfallende Ag_2Se schnell dunkelbraun bis schwarz. Man schüttelt gelegentlich um und gibt etwa alle 5—10 min die gleiche Menge

Hydrazinsulfat hinzu. Der Niederschlag, der zunächst ein schwammiges Aussehen hat, wird gegen Ende der Reduktion kristallin, setzt sich gut ab und die Lösung wird farblos und blank. Die Reduktion ist bei Selenmengen bis zu 100 mg in etwa 1—2 Std beendet. Sie erfolgt bei der höheren Temperatur des Sandbades etwas schneller als auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten werden je 50 ml Lösung mit 10 ml 2n Salpetersäure versetzt; als Indicator wird 1 ml kalt gesättigter Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zugegeben.

Bei Selenmengen bis zu 40 mg wird die Titration des nicht verbrauchten Silbernitrats im Reaktionskölbchen direkt durchgeführt. Dabei wird das Kölbchen zu Beginn der Titration nur wenig geschwenkt, um den Ag_2Se-Niederschlag, dessen Färbung vor allem bei größeren Mengen die Erkennung des Umschlagspunktes erschwert, nicht unnötig aufzuwirbeln. In der Nähe des Umschlagspunktes schüttelt man nach jedem Reagenszusatz gut um, und läßt dann den Niederschlag vollständig absitzen. Die Erkennung des Umschlagspunktes am Auftreten der ersten Rotfärbung durch das gebildete Eisenrhodanid bereitet dann keine Schwierigkeiten.

Bei Selenmengen über 40 mg wird die Reduktion am besten in einem Meßkölbchen entsprechender Größe, 100—250 ml, durchgeführt und das überschüssige Silbernitrat in einem abpipettierten bzw. abfiltrierten, niederschlagsfreien, aliquoten Teil der Lösung bestimmt.

Beleganalysen

Einige nach dieser Methode durchgeführte Selenbestimmungen an Testlösungen bekannten Gehalts sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Wie daraus zu ersehen ist, lassen sich Selenmengen bis zu etwa 5 mg mit einer hinreichenden Genauigkeit bestimmen. Das Maximum der

Tabelle 1. *Beleganalysen*

mg Selen		Fehler in %	mg Selen		Fehler in %
vorgelegt	gefunden		vorgelegt	gefunden	
1,958	1,958	0	19,59	19,57	— 0,10
	1,938	— 1,0		19,58	— 0,05
	1,978	+ 1,0		19,60	+ 0,05
	1,978	+ 1,0		19,61	+ 0,10
	1,958	0			
3,850	3,870	+ 0,5	39,09	39,07	— 0,05
	3,831	— 0,5		39,09	0
	3,857	+ 0,2		39,13	+ 0,10
	3,880	+ 0,8		39,11	+ 0,05
	3,850	0		39,07	— 0,05

Tabelle 2. *Beleganalysen*

mg Selen		Fehler in %	mg Selen in aliq. Teil titriert	Fehler in %
vorgelegt	direkt titriert			
75,80	75,56	— 0,30	75,80	0
	75,68	— 0,16	75,88	+ 0,1
	75,64	— 0,21	75,78	— 0,03
	75,72	— 0,11	75,80	0
	75,53	— 0,36	75,78	— 0,03

Genauigkeit bei Anwesenheit des Ag_2Se-Niederschlags liegt bei etwa 30 mg Selen. Die maximalen Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von der vorgegebenen Menge betragen hier etwa $\pm$ 0,1%. Bei größeren Selenmengen wird die gleiche Genauigkeit nur bei der Titration des überschüssigen Silbers in einem aliquoten, Ag_2Se-freien Teil der Lösung erreicht.

Anwendung der Methode auf Selenatlösungen

Die guten Ergebnisse der Methode an Selenitlösungen legte es nahe, ihre Brauchbarkeit auch an Selenatlösungen zu untersuchen, da eine Reihe von Metallseleniden, insbesondere der Übergangselemente, sich nicht mit Salpetersäure, sondern nur durch Schmelzen mit Natriumperoxyd aufschließen lassen, wobei das Selen in Selenat übergeführt wird. Lösungen von Natriumselenat wurden unter den gleichen Bedingungen der Reduktion unterworfen wie die Selenitlösungen. Die Ergebnisse waren jedoch auch nach vielfacher Variation der Versuchsbedingungen stets negativ, da selbst nach 8stündigem Erhitzen das Selenat nicht quantitativ in Ag_2Se übergeführt werden konnte.

Zur Bestimmung des Selens aus Selenatlösungen nach der angegebenen Methode muß demnach das Selenat zunächst zu elementarem Selen reduziert werden; dieses kann nach dem Filtrieren und Auswaschen erst zu seleniger Säure gelöst und anschließend wie angegeben bestimmt werden.

Bestimmung von Selen neben Tellur

Da aus Telluritlösungen unter den oben angegebenen Bedingungen kein Ag_2Te gefällt wird, wurden auch Selenbestimmungen bei Anwesenheit verschiedener Mengen Tellur durchgeführt. Dabei konnten sehr extreme Konzentrationsverhältnisse, insbesondere nach sehr großen Tellurüberschüssen hin schlecht untersucht werden, da bei größeren Mengen

Tabelle 3. *Bestimmung von Selen neben Tellur*

Tellur vorgelegt mg	mg Selen		Fehler in %
	vorgelegt	gefunden	
30,00	7,65	7,68	+ 0,40
		7,72	+ 0,92
		7,65	0
		7,60	— 0,65
30,00	30,55	30,53	— 0,07
		30,57	+ 0,07
		30,58	+ 0,10
		30,54	— 0,03
0,67	30,55	30,55	0
		30,53	— 0,07
		30,52	— 0,10
		30,57	+ 0,07

Tellur das beim Lösen gebildete Tellurdioxyd nicht mehr in Lösung zu bringen war. Wie aus Tab. 3 (S. 43) zu ersehen ist, haben selbst größere MengenTellur keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Selenbestimmungen.

Anwendung der Methode auf Selenverbindungen

Um die Brauchbarkeit der Methode auch an Selenverbindungen zu untersuchen, wurde ein Zinkselenidpräparat, das durch direkte Synthese aus den Elementen hergestellt war, in einem Erlenmeyer-Kölbchen in wenig Salpetersäure durch Erhitzen auf dem Wasserbad gelöst, die Hauptmenge der Salpetersäure durch Abrauchen mit 2 ml konz. Schwefelsäure entfernt und die Selenbestimmung nach der angegebenen Methode durchgeführt. Zur Kontrolle wurden auch jodometrische Bestimmungen nach

Tabelle 4. *Bestimmung von Selen in ZnSe*

Einwaage mg ZnSe	Selen gefunden in %		Einwaage mg ZnSe	Selen gefunden in %	
	jodometrisch	argentometrisch		jodometrisch	argentometrisch
	54,79	54,75		54,76	54,77
~ 20	54,74	54,77	~ 40	54,74	54,75
	54,77	54,76		54,77	54,77
	54,76	54,77		54,77	54,74
Mittelwert:	54,77	54,76	Mittelwert:	54,76	54,76

van der Meulen vorgenommen. In Tab. 4 sind die einzelnen Werte, die aus jeweils verschiedenen Einwaagen von etwa 20 bzw. 40 mg ZnSe erhalten wurden, zusammengestellt. Wie daraus zu ersehen ist, werden nach beiden Methoden praktisch die gleichen Werte erhalten. Bestimmungen an Cadmiumselenid und Zirkonseleniden, wobei letztere mit Natriumperoxyd aufgeschlossen werden mußten, haben ebenfalls die Brauchbarkeit dieser Methode für Selenverbindungen erwiesen.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegende Methode zur Bestimmung von Selen erlaubt unter den angegebenen Bedingungen eine hinreichend genaue Bestimmung des Selens bis zu Mengen von etwa 5 mg. Kleinere Mengen lassen sich nur unter Verwendung noch genauer ablesbarer Mikrobüretten sowie verdünnteren Lösungen mit annähernd gleicher Genauigkeit bestimmen. Die optimalen Bedingungen sind bei Einwaagen von 20—40 mg Selen gegeben. Die größten Abweichungen der Einzelbestimmungen vom Mittelwert betragen in diesem Bereich etwa $\pm$ 0,1%.

Die Bestimmung des Selens aus Selenitlösungen ist nach dieser Methode leicht und auch relativ schnell durchzuführen. Ihre Vorzüge gegenüber der Methode von Friedrich[1] sind die schnellere und einfachere Durch-

führung sowie die größere Genauigkeit infolge des günstigeren Umrechnungsfaktors. Gegenüber der jodometrischen Methode nach VAN DER MEULEN[3] hat das beschriebene Verfahren den Vorzug der Unempfindlichkeit gegenüber Oxydationsmitteln und der größeren Titerbeständigkeit der Maßlösungen. Nachteile gegenüber der jodometrischen Methode sind der ungünstigere Umrechnungsfaktor, der größere Zeitaufwand sowie die Störungen durch Anionen, die mit Silber-Ionen schwer lösliche Verbindungen bilden. In der Genauigkeit der Bestimmungen sind beide Methoden jedoch gleichwertig.

Die Möglichkeit der gravimetrischen Bestimmung des Selens als Ag_2Se haben wir wegen der einfacheren und schneller durchzuführenden titrimetrischen Bestimmung bisher nicht näher untersucht. Die gravimetrische Bestimmung dürfte jedoch keine Schwierigkeiten bereiten und hätte gegenüber der Abscheidung und Bestimmung des Selens als elementarem Selen den Vorzug des wesentlich günstigeren Umrechnungsfaktors.

Zusammenfassung

Bei der Reduktion von schwefelsauren Selenitlösungen mit Hydrazinsulfat in Anwesenheit einer bekannten Menge überschüssigen Silbernitrats wird das Selen quantitativ als Ag_2Se gefällt. Das überschüssige Silbernitrat wird mit Ammoniumrhodanid nach VOLHARD zurücktitriert. Anwesenheit größerer Mengen Tellur stört die Bestimmung des Selens nicht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] FRIEDRICH, K.: Z. angew. Chem. **15**, 852 (1902); vgl. diese Z. **50**, 511 (1911). — [2] HAHN, H., G. FRANK, W. KLINGLER, A. D. MEYER u. G. STÖRGER: Z. anorg. allg. Chem. **271**, 153 (1953). — [3] VAN DER MEULEN, J. H.: Chem. Weekbl. **31**, 333 (1934); vgl. diese Z. **101**, 57 (1935).

Prof. Dr.-Ing. HARRY HAHN, Kiel, Olshausenstraße 40—60

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,
Dortmund-Aplerbeck

Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren*

Von
Heinrich Kaiser und Hermann Specker

(Eingegangen am 27. September 1955)

1. Einleitung**

Mit der Fortentwicklung der analytischen Chemie stehen vielfach zur Lösung einer bestimmten analytischen Aufgabe mehrere Analysenverfahren zur Wahl. Die Entscheidung zwischen ihnen hängt von mancherlei Umständen ab. Sie wird anders ausfallen, wenn es sich um eine Einzelanalyse handelt oder um viele regelmäßig wiederkehrende; Kosten, Zeitbedarf, Organisation des Laboratoriums spielen eine Rolle. *Eine* Frage tritt immer auf, die Frage nach der „Genauigkeit", der „Zuverlässigkeit" usw. Hiermit gekoppelt ist oft die Frage nach der „Nachweisgrenze". Die Antwort kann große wirtschaftliche Folgen haben, z. B. wenn es sich darum handelt, ob eine kostspielige physikalische Analysenapparatur (spektrochemischer Analysenautomat, Massenspektrometer) beschafft werden soll oder nicht. Daher darf diese Antwort nicht von Vorliebe, Abneigung, Wagemut oder Ängstlichkeit eines Beurteilers abhängen, sie muß „objektiv" gegeben werden, d. h. jeder Beurteiler muß von den vorgelegten Analysenwerten nach festen Regeln zu denselben „Güteziffern" für das verwendete Analysen*verfahren* kommen. Genaue Begriffsbestimmungen müssen dafür sorgen, daß diese „Güteziffern" von allen in derselben Weise verstanden und gedeutet werden.

Das notwendige Begriffssystem und die Rechenregeln liegen in der Statistischen Fehlertheorie fertig vor, sie sind zudem durch die mathematische Arbeit der letzten Jahre in eine praktisch sehr brauchbare Form gebracht worden. In den Kreisen der analytischen Chemiker hat man bisher wenig Gebrauch davon gemacht; in vielen Veröffentlichungen findet man mehr oder weniger grobe Abschätzungen der „Genauigkeit", behaftet mit allen Unsicherheiten persönlicher Beurteilung. Im Hinblick

---

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

** In dieser Arbeit sind Begriffe, die ohne nähere Definition der Umgangssprache entnommen sind, in Anführungszeichen gesetzt, um anzudeuten, daß sie mit Vorsicht zu gebrauchen und aufzufassen sind (z. B. „Genauigkeit").

Dagegen sind die definierten Begriffe der Fehlertheorie bei ihrem ersten Auftreten kursiv in Anführungszeichen gesetzt.

auf die kommende Entwicklung der analytischen Chemie erscheint es daher angebracht, das wichtigste in einer kurzen Übersicht mit erläuternden Beispielen zusammenzustellen. Es ist „Handwerkszeug" zur Beurteilung von Meß*verfahren* und gehörte in den analytischen Anfänger-Unterricht.

Die notwendigen Regeln der Fehlertheorie sind einfach; ihre Verwendung erfordert keinerlei mathematische Kunst. Trotzdem stehen ihrem allgemeinen Gebrauch Hemmnisse entgegen, die sich nur dann überwinden lassen, wenn man sich ihre versteckten Ursachen klar macht:

Die Aussagen über Analysengenauigkeit sind stets Aussagen über das Analysen*verfahren*, nie solche über einzelne Analysen*werte*. Sie sind daher statistischer Art und setzen eine genügende Anzahl von Messungen voraus, eine Forderung, die oft nicht leicht zu erfüllen ist. Die statistische Theorie selbst sagt, wieviel Beobachtungen nötig sind, um eine bestimmte Entscheidung treffen zu können, z. B. beim Vergleich zweier Verfahren hinsichtlich ihrer Genauigkeit. Nicht selten sagt die Theorie, daß alle aufgewandte Mühe noch nicht ausreicht, um zu entscheiden. Dann liegt die Versuchung nahe, eine gefühlsmäßige Abschätzung an die Stelle der exakten Angabe oder des allenfalls notwendigen Verzichtes zu setzen, namentlich dann, wenn die vorliegenden Ergebnisse zufällig in der erhofften Richtung liegen. Demgegenüber sollte man sich stets eine wichtige Aussage der statistischen Theorie vor Augen halten:

Die statistische Fehlerrechnung liefert das Höchstmaß an Aussagen über die „Genauigkeit" eines Meßverfahrens, das aus gegebenem Beobachtungsmaterial überhaupt herauszuholen ist.

Alles andere, z. B. die sehr beliebte Angabe von in einer Beobachtungsreihe zufällig aufgetretenen „Maximalfehlern", sagt weniger aus, ist weniger sicher, wenn es nicht gar in das Gebiet des Selbstbetrugs hineingehört.

2. Begriffsbestimmungen

Im folgenden ist allgemein von Meßverfahren und Meßwerten die Rede, worunter Analysenverfahren und -werte als Sondergruppe fallen.

Ein „*Meßverfahren*" ist verkörpert in einer Meßanordnung und der dazu gehörigen „*Meßvorschrift*", die den Meßvorgang in allen Einzelheiten festlegt. Nur solche „*vollständigen Meßverfahren*" sind Gegenstand der Betrachtung.

Die Anwendung eines Meßverfahrens in einem bestimmten Fall liefert einen „Meßwert" x für die gesuchte „*Meßgröße*". Ziel der Messung ist, den „*wahren Wert*" der Meßgröße zu ermitteln, man erhält aber in dem Meßwert eine Angabe, die mehr oder weniger vom wahren Wert abweicht. Die Differenz (Meßwert — wahrer Wert) ist der „*Fehler*". Wie groß der Fehler im Einzelfall ist, läßt sich nur dann feststellen, wenn man außer dem Meßwert auch den wahren Wert irgendwoher kennt. Ein

solcher Fall ist aber nur theoretisch von Bedeutung, denn man macht ja eine Messung, weil man den wahren Wert erfahren möchte.

In dem Fehler einer Messung stecken meist zwei wesentlich verschiedene Anteile, ein systematischer Fehleranteil und ein zufälliger. Infolge der systematischen Fehler zeigt das Meßverfahren „*Mißweisung*", zufolge der zufälligen Fehler zeigt es „*Streuung*". In vielen Fällen kann man die Größe der systematischen Fehler durch sorgfältige Kritik des Meßverfahrens ermitteln und sie dann bei jeder Messung durch eine „*Berichtigung*" („*Korrektur*") des Meßwerts ausschalten. Eines der wichtigsten Mittel, die Mißweisung des Verfahrens durch Berücksichtigung der systematischen Fehler bei jeder einzelnen Messung auszuschalten, ist die „*Eichung*" des Verfahrens mit Proben bekannten Gehaltes im zu untersuchenden Bereich. (Bei den physikalischen Analysenverfahren, z. B. spektrochemischen, colorimetrischen, ist diese Eichung eine Selbstverständlichkeit, *daß aber viele der konventionellen Analysenverfahren einer Eichung bedürfen und bei ihrer Entwicklung auch tatsächlich geeicht worden sind, sollte stärker ins Bewußtsein gerückt werden.* Dadurch würde die Kritik gegenüber jenen Analysenverfahren wachgehalten, bei denen stöchiometrisch definierte Verbindungen hergestellt werden, und die deshalb oft im Ruf stehen, „absolut richtig" zu arbeiten. Oft, z. B. bei vielen Schiedsverfahren, verzichtet man auf die Eichung und ersetzt sie durch die Übereinkunft, daß die Meßwerte bis auf ihre zufälligen Fehler als richtig zu betrachten sind.

3. Grundaussagen der Fehlertheorie

Für das Folgende sehen wir von den systematischen Fehlern ab, nehmen also an, das Meßverfahren habe keine Mißweisung, die Meßwerte seien „richtig", aber „ungenau", da mit im Einzelfall unbekannten zufälligen Fehlern behaftet.

Es ist zwar grundsätzlich unmöglich, die Größe des zufälligen Fehlers anzugeben, den ein einzelner Meßwert hat, wohl aber kann man angeben, mit welcher relativen Häufigkeit Fehler bestimmter Größe unter sehr vielen Messungen vorkommen. Je nachdem, welches Risiko man zulassen will, kann man dann einen Vertrauensbereich angeben, innerhalb dessen der einem Meßwert x zugrundeliegende „wahre Wert" mit einer „*statistischen Sicherheit*" von S% (Wahrscheinlichkeit!) liegen wird.

Ehe die Rechenregeln besprochen werden, nach denen man in der Praxis vorgeht, ist es nützlich, sich klar zu machen, von welchen Voraussetzungen die Fehlertheorie ausgeht und auf welchen Aussagen allgemeiner und grundsätzlicher Art sie beruht.

Diese Aussagen beziehen sich auf die Fehlerverteilung und begründen die besondere Stellung der sogenannten „Gauss*schen Normalverteilung*" in der statistischen Fehlertheorie.

Die Verteilungsfunktion gibt eine vollständige Übersicht über die relative Häufigkeit, mit der Fehler bestimmter Größe vorkommen. Diese Funktion kann aus sehr vielen Messungen am gleichen Objekt statistisch ermittelt werden, und dies hätte in jedem Fall zu geschehen, wenn man nicht auf Grund allgemeiner Überlegungen von vornherein etwas über diese Funktion sagen könnte.

In diesem Zusammenhang denkt man vielfach an die Verteilung der Meßwerte um den als bekannt gedachten wahren Wert herum bei wiederholten Messungen. Dies ist eine falsche Vorstellung. Man braucht eine andere Verteilungsfunktion, die angibt, wie die möglichen wahren Werte um einen vorgegebenen Meßwert verteilt sind. Das klingt zunächst überraschend, weil man immer an der — natürlich richtigen — Vorstellung hängen bleibt, eine Analysenprobe habe doch nur *einen* wahren Gehalt. Was gemeint ist, wird am besten ein Beispiel klarmachen: In einer Analysenprobe seien z. B. 2,70 μg Fe im Milliliter gefunden worden. Den wahren Wert kennt man nicht; es könnten 2,62 oder 2,75 oder 2,71 oder 2,67 μg sein. Nähme man aus einer sehr großen Reihe solcher Analysen alle diejenigen heraus, bei denen genau 2,70 μg Fe gefunden wurden und könnte man nachträglich durch ein besseres Analysenverfahren oder durch Nachschlagen in einem Verzeichnis die wahren Werte ermitteln, so würde man für die vielen verschiedenen Proben, die doch alle genau denselben Meßwert geliefert haben, ganz verschiedene wahre Fe-Gehalte feststellen, die sich vielleicht auf den Bereich von 2,51—2,93 μg verteilen und von denen wahrscheinlich die meisten in der Nähe von 2,70 μg lägen. Dies ist gemeint: Einem bestimmten Meßwert können verschiedene wahre Werte zugrunde liegen.

Offenbar muß diese Verteilung der wahren Werte um ein Meßergebnis davon abhängen, welcher Vorrat an wahren Werten überhaupt zugelassen ist. Sie wird verschieden aussehen, wenn eine stetige Folge von Werten mit gleicher Häufigkeit möglich ist oder wenn es für die Meßgröße nur einen oder zwei diskrete Werte geben kann. Glücklicherweise darf man bei chemischen Analysen immer annehmen, daß die möglichen wahren Werte mit gleicher Häufigkeit stetig verteilt vorkommen. Das liegt an der großen Zahl der Atome in den Analysenproben. Für diesen Fall gilt folgende Aussage:

I. *Verteilungsgesetz für Einzelmessungen.* Wenn a) die möglichen wahren Werte im betrachteten Bereich stetig und mit gleicher relativer Häufigkeit verteilt sind und wenn b) die zufälligen Fehler zustandekommen durch das Zusammenwirken vieler, voneinander unabhängiger Fehlerursachen etwa gleicher Größenordnung, dann gilt für den Rückschluß vom Meßwert auf den wahren Wert eine Gausssche Fehlerverteilung (Glockenkurve). Das Maximum der Glockenkurve liegt an der Stelle des Meßwerts.

Ia. Verteilungsgesetz für Mittelwerte. Das gleiche trifft zu, wenn als Meßwert nicht das Ergebnis einer einzelnen Messung genommen wird, sondern der Mittelwert der Ergebnisse mehrerer voneinander unabhängiger Messungen desselben Objekts. Das heißt aber, der wahrscheinlichste wahre Wert, der aus den Messungen abgeleitet werden kann, ist der Mittelwert der einzelnen Meßwerte.

Dieser Satz klingt fast trivial, seine Gültigkeit ist aber gebunden an die obengenannten Voraussetzungen a) und b) sowie an die Abwesenheit systematischer Fehler. Von diesen Einschränkungen wird man frei, wenn man über sehr viele Einzelmessungen mitteln kann.

II. Verteilungsgesetz für Mittelwerte aus sehr vielen Messungen. Wenn als Meßergebnis der Mittelwert aus einer *sehr großen* Zahl von Einzelmeßwerten genommen wird, ist die Verteilungsfunktion für den Rückschluß vom Meßwert auf den wahren Wert *stets* eine Gausssche Fehlerfunktion mit dem Maximum beim Mittelwert, und zwar unabhängig von der Annahme, der Gesamtfehler sei die Summe vieler Einzelfehler und unabhängig von der Verteilung der möglichen wahren Werte.

Für diesen Fall gilt zusätzlich, daß die besondere Form der Gausschen Fehlerfunktion durch die aus Meßwerten zu errechnende „*Standardabweichung*“ (s. u.) bestimmt ist.

Erfahrungsgemäß treffen die Voraussetzungen zu I. und II. in irgendeiner Kombination für die meisten Fälle der analytischen Praxis zu. Solange keine starken Gründe dagegen sprechen, ist es daher sinnvoll und auch ohne nähere Nachprüfung gerechtfertigt, der Diskussion über die Größe und Verteilung der zufälligen Fehler von vornherein eine Gausssche Funktion zugrunde zu legen und ihre Form durch die Standardabweichung zu bestimmen.

Damit hat sich das Problem entscheidend vereinfacht: Die Gestalt der Fehlerfunktion liegt fest; ihr Maximum liegt an der Stelle des Meßergebnisses (einzelner Meßwert oder Mittelwert); die Fläche unter der Glockenkurve hat den Wert 1, entsprechend der Tatsache, daß die Wahrscheinlichkeit, *irgendeinen* wahren Wert zu einem Meßergebnis zu finden, ja 1 (oder 100%) sein muß.

Was übrigbleibt, ist, die besondere Form der Glockenkurve zu bestimmen, ob schmal und hoch („genaues“ Meßverfahren) oder breit und flach („ungenaues“ Verfahren). Hierzu genügt es, den Zahlenwert für die Standardabweichung aus sehr vielen Messungen zu berechnen. Wie der Name schon sagt, ist dies ein geeignet gewählter mittlerer Wert für die vorkommenden Abweichungen (kein Mittelwert!). Er kennzeichnet die Breite der Glockenkurve und entspricht geometrisch dem halben Abstand zwischen den Wendepunkten an ihren beiden Flanken.

4. Berechnung der Standardabweichung

Die Standardabweichung wird berechnet aus einer *möglichst großen* Zahl von Einzelmessungen am selben Objekt. Die Anzahl der Messungen sei N, ihre Ergebnisse x_1, $x_2 \ldots x_i \ldots x_N$. Man bildet zunächst den Mittelwert

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \ldots x_N}{N} = \frac{\sum_1^N x_i}{N}. \tag{1}$$

Darauf berechnet man die Abweichungen der einzelnen Meßwerte vom Mittelwert (dies sind nicht etwa die Fehler!)

$$\delta_i = x_i - \bar{x}$$

und die Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \ldots \delta_N^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_1^N \delta_i^2}{N-1}}. \tag{2}$$

Vielfach wird die „*relative Standardabweichung*" oder „*Varianz*" in Prozenten angegeben, also $V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$.

Streng genommen müßte die Standardabweichung aus unendlich vielen Meßwerten berechnet werden, sie soll ja etwas über die Gesamtheit der möglichen Fehler aussagen. Bei jeder endlichen Anzahl wird der berechnete Wert von s davon abhängen, welche Fehler sich in dieser Stichprobe zufällig finden. Je größer N ist, um so mehr gleichen sich die Zufälle aus, um so näher kommt der berechnete Wert s der Standardabweichung an den wahren Wert der Standardabweichung für die Gesamtheit aller Messungen heran („*Grundgesamtheit*" oder „*Kollektiv*").

Diese Frage der hinreichenden Zahl von Messungen ist so wichtig, daß es zweckmäßig erscheint, im folgenden durch eine verschiedene Bezeichnung zwischen dem wahren Wert für die Standardabweichung der Grundgesamtheit (σ) und dem aus einer kleinen Zahl von Messungen berechneten Näherungswert (s) zu unterscheiden. Die Aussagen der Theorie gelten zunächst für den wahren Wert σ, und es ist besonders zu untersuchen, welche Unsicherheit zusätzlich in die Bewertung hineinkommt, wenn man gezwungen ist, anstelle des unbekannten wahren Wertes mit dem Näherungswert s vorliebzunehmen.

5. Bedeutung der Standardabweichung

Die wahre Standardabweichung σ ist die statistische Kennziffer für die Genauigkeit eines Meßverfahrens. Wenn man sie kennt, könnte man die Gausssche Fehlerkurve zeichnen, die für das Verfahren gilt. Das ist aber unnötig; die aus der Fehlerkurve zu gewinnende praktisch richtige Aussage ist in der Tab. 1 (S. 52) dargestellt.

Die Tabelle gibt an, mit welcher statistischen Sicherheit man damit rechnen kann, daß der zufällige Fehler einer Messung nicht größer sein wird, als das in der linken Spalte angegebene Vielfache der Standardabweichung. Wählt man z. B. den Faktor $k = 2{,}58$, so kann man mit 99% Sicherheit wetten, daß der wahre Wert um nicht mehr als $2{,}58 \cdot \sigma$ von jedem betrachteten Meßwert abweicht. Das Risiko, damit eine falsche Angabe gemacht zu haben, beträgt nur 1%. („*Risiko*" = [100 — *S*] %). Erscheint ein Risiko von 1% noch zu groß, so muß man einen weiteren Streubereich nehmen, z. B. $\pm 3\,\sigma$. Absolute (100%ige) Sicherheit gibt es in diesen Dingen ebensowenig wie in anderen Bereichen des menschlichen Lebens. Vielfach wird der Bereich $\pm 3\,\sigma$ schlechthin als „*Streubereich*" bezeichnet. Solange darüber keine allgemein anerkannte Übereinkunft getroffen ist, sollte man den gewählten Faktor k ausdrücklich angeben.

Tabelle 1

Fehler in den Grenzen $\pm k \cdot \sigma$	Statistische Sicherheit *S* %
$0{,}50 \cdot \sigma$	38,3%
$0{,}675 \cdot \sigma$	50,0%
$1{,}00 \cdot \sigma$	68,3%
$1{,}64 \cdot \sigma$	90,0%
$1{,}96 \cdot \sigma$	95,0%
$2{,}58 \cdot \sigma$	99,0%
$3{,}00 \cdot \sigma$	99,7%
$3{,}29 \cdot \sigma$	99,9%
$4{,}00 \cdot \sigma$	99,99%

6. Standardabweichung und Vertrauensbereich für Mittelwerte

Betrachtet man als Meßergebnisse nicht die einzelnen Meßwerte, sondern die Mittelwerte aus je M Messungen derselben Größe, so kann die Standardabweichung σ_M für diese neue Grundgesamtheit in einfachster Weise aus der für Einzelmessungen gültigen berechnet werden

$$\sigma_M = \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot \sigma. \tag{3}$$

Der Streubereich ($\pm k \cdot \sigma_M$) eines Mittelwertes wird als „*Vertrauensbereich*" bezeichnet*.

* Man könnte das Meßergebnis in folgender Weise schreiben

$$\bar{x} \pm \frac{k}{\sqrt{M}} \cdot \sigma,$$

wobei der Wert von σ durch eine besondere Untersuchung des Meßverfahrens ermittelt werden müßte. Solange aber noch rohe Schätzungen sogenannter „Fehlergrenzen" in der gleichen Form in der Literatur gegeben werden, müßte wohl jedesmal besonders gesagt werden, daß damit der „*Vertrauensbereich*" im Sinne der statistischen Theorie gemeint ist.

Es ist unschön, daß der „Vertrauensbereich" eng ist, wenn das Vertrauen groß ist und umgekehrt. Vielleicht könnte man doch dem noch nicht festgelegten Wert „Genauigkeit" eine scharfe Definition zuordnen. Es wäre z. B. sinnvoll, als Kennziffer Γ für die Genauigkeit den Kehrwert der relativen Standardabweichung der Varianz V zu nehmen, also

$$\Gamma = \frac{\bar{x}}{\sigma}.$$

Dann hätte ein Verfahren mit einer relativen Standardabweichung von 1% eine Genauigkeit $\Gamma = 100$. Bei $V = 0{,}1\%$ wäre $\Gamma = 1000$ und bei $V = 5\%$ wäre

Über wieviel Einzelwerte gemittelt werden soll, ist eine Bestimmung, die in die Meß- oder Analysenvorschrift hineingehört. Man sieht, daß es keinen Sinn hat, über viel mehr als 10 Werte zu mitteln, wegen $\sqrt{M}$ im Nenner stände der Gewinn an Genauigkeit in keinem rechten Verhältnis zur aufzuwendenden Mühe.

Dagegen sollte die *Prüfung* des Meßverfahrens auf Genauigkeit, d. h. die Bestimmung der wahren Standardabweichung mit einer möglichst großen Anzahl von Einzelmessungen vorgenommen werden. Gelegentlich kann man gezwungen sein, die Meßwerte, aus denen das Meßergebnis als Mittelwert berechnet wird, noch darüber hinaus zu benutzen, um wenigstens einen Näherungswert s für die Standardabweichung zu ermitteln. In diesen Fällen ist $N = M$. Meist sind die auf diese Weise errechneten Werte sehr unsicher, weil M zu klein ist. Viel schlimmer aber ist, daß die gekoppelte Berechnung des Mittelwertes und eines Schätzwertes s für die Standardabweichung aus den gleichen Einzelwerten zu der ganz falschen Vorstellung führt, als ob die berechnete Standardabweichung irgendwie als „Fehler" zu dem Meßergebnis gehöre. Leider wird dieser Irrtum gefördert durch die alten Bezeichnungen für die Standardabweichung σ als „mittlerer Fehler der Einzelmessung" und für σ_M als „mittlerer Fehler des Mittelwerts". Diese irreführenden Ausdrücke sollten daher ganz vermieden werden. Es ist deutlich auseinanderzuhalten:

Der Mittelwert ist ein Meßergebnis und kennzeichnet den Wert der Meßgröße im jeweils vorliegenden besonderen Fall; die Standardabweichung ist eine Güteziffer für das Meßverfahren und sagt gar nichts über den besonderen Fall.

7. Beschaffung des statistischen Materials

Bei chemischen Analysen steht oft nicht genug Material für eine große Anzahl von Analysen derselben Probe zur Verfügung. Andererseits kann der Zeitbedarf für eine Analyse so groß sein, daß man sich scheut, zahlreiche Analysen nur zum Zweck der Verfahrensprüfung zu machen. Beides ist als Argument gegen die Verwendung der Fehlerrechnung in der Chemie angeführt worden. Mit Unrecht! Man kann nämlich die Standardabweichung nicht nur bestimmen aus einer großen Zahl von Analysen *einer* Probe, sondern auch aus einer großen Zahl von Analysen verschiedener Proben, von denen jede mehrmals analysiert worden ist. *Die in einem Laboratorium routinemäßig anfallenden Analysen, bei denen*

$\Gamma = 20$. Diese Skala wäre vernünftig und liefe in der erwarteten Richtung: große Genauigkeit wäre durch eine große Zahl gekennzeichnet. Auch erscheint es sinnvoll, daß alle Verfahren, bei denen die Varianz größer als 100% ist, bei denen man nur noch die Größenordnung bestimmen kann, Werte unter 1 erhalten. Ein Verfahren, das nur eine Einstufung nach Zehnerpotenzen erlaubt, hätte

$$\Gamma = 0{,}1.$$

Doppel- oder Mehrfachbestimmungen gemacht werden, können die Zahlenwerte liefern, die man braucht, um das Verfahren auf seine Genauigkeit zu untersuchen.

Es seien insgesamt N Messungen gemacht worden, in g Gruppen von Messungen an jeweils einer Probe. Innerhalb jeder der g Gruppen bildet man zunächst den Mittelwert, dann die Abweichungen δ der einzelnen Meßwerte von ihrem zugehörigen Gruppenmittelwert. Die Quadrate sämtlicher δ-Werte werden addiert, ohne Rücksicht darauf, daß sie aus verschiedenen Meßgruppen stammen. Dann ist die Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^N \delta_i^2}{N-g}}. \tag{4}$$

Die Formel geht für $g = 1$ in die allgemein bekannte (2) über.

Besonders wichtig ist diese Formel für den Fall, daß eine größere Zahl von Doppelmessungen vorliegt. Es seien x_i' und x_i'' die beiden Werte, die sich für die i-te Probe ergeben haben. Die Anzahl der Messungen sei N, die der Proben also $N/_2$. Für diesen Fall geht die Formel (4) über in

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^{N/2} (x_i' - x_i'')^2}{N}}. \tag{5}$$

Bei der Anwendung dieser Formeln sollte man kritisch überlegen, ob man die verschiedenen Gruppen von Messungen zusammenfassen darf. Dies wird meist erlaubt sein, wenn die Mittelwerte in den Gruppen fast gleich sind. Bei stärker verschiedenen Mittelwerten muß man die Abweichungen zunächst in relative Abweichungen $\left(\frac{\delta}{\bar{x}}\right)$ umrechnen, ehe man die Summe ihrer Quadrate bildet. Man erhält dann als Ergebnis die relative Standardabweichung.

8. Streubereich bei wenigen Meßwerten

Liegen nur wenige Messungen vor, so kann man mit den Formeln (2), (4) oder (5) nur einen Näherungswert für die Standardabweichung bekommen.

Dann kann man die Tab. 1 (S. 52) nicht mehr benutzen; man muß erweiterte Streubereiche nehmen, damit man trotz des unsicheren Wertes von s die geforderte Sicherheit von $S\%$ in der Aussage über die zu erwartenden Fehler erreicht. An die Stelle des Faktors k tritt ein Faktor t, dessen Wert außer von der Sicherheit S noch von der Anzahl N der Meßwerte abhängt, die zur Berechnung der Standardabweichung dienten. Der Streubereich ist also statt $\pm k \cdot \sigma$ nun $\pm t_{(N)} s_{(N)}$.

Die Tab. 2 gibt die Werte von $t_{(N)}$ für drei verschiedene Sicherheiten.

Tabelle 2. *Werte von* $t_{(N)}$

Anzahl der Meßwerte	Statistische Sicherheit S		
N	95%	99%	99,73%
2	12,71	63,66	235
3	4,30	9,92	19,2
4	3,18	5,84	9,22
5	2,78	4,60	6,62
6	2,57	4,03	5,51
7	2,45	3,71	4,90
8	2,37	3,50	4,53
9	2,31	3,36	4,27
10	2,26	3,25	4,09
25	2,06	2,80	3,34
∞	1,96	2,58	3,00

9. Sicherstellung von Unterschieden

Folgende Frage tritt bei analytischen Arbeiten immer wieder auf. Bedeutet ein Unterschied im Analysenergebnis für zwei Proben, daß ihre Gehalte tatsächlich verschieden sind oder kann dieser Unterschied durch die unvermeidbaren zufälligen Fehler erklärt werden?

1. Fall. Die Standardabweichung σ des Verfahrens sei bekannt, die Meßergebnisse seien x_1 und x_2. Eine bestimmte statistische Sicherheit S der Aussage sei gefordert.

Der Unterschied der Meßwerte ist (mit einer statistischen Sicherheit von $S\%$) als gesichert zu betrachten, wenn

$$\frac{|x_1 - x_2|}{\sigma} > \sqrt{2} \cdot k_{(S)} \tag{6}$$

ist, wobei der Faktor $k_{(S)}$ nach Tab. 1 entsprechend der geforderten Sicherheit zu wählen ist. Sind die betrachteten Meßergebnisse Mittelwerte aus je M Einzelmessungen, so gilt entsprechend

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sigma} > \sqrt{\frac{2}{M}} \cdot k_{(S)}. \tag{7}$$

Kennt man die Standardabweichung nur als Näherungswert aus einer kleinen Zahl N von Messungen, so tritt in den Formeln (6) und (7) s an die Stelle von σ und $t_{(N)}$ an die Stelle von k.

2. Fall. Die Standardabweichung des Verfahrens sei nicht bekannt. Zu vergleichen sind die Mittelwerte $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ zweier Meßreihen aus N_1 bzw. N_2 Einzelmessungen. Die dabei gefundenen Standardabweichungen seien s_1 und s_2. Es handele sich um dasselbe Meßverfahren.

Zunächst berechnet man [Umformung der Formel (4)] einen besseren Wert für die Standardabweichung

$$s_d = \sqrt{\frac{s_1^2 (N_1 - 1) + s_2^2 (N_2 - 1)}{(N_1 + N_2) - 2}}. \tag{8}$$

Der Unterschied der beiden Werte ist als gesichert zu betrachten, wenn

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} > \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}} \cdot t_{(S, N)} \tag{9}$$

ist, wobei der zu dem vorgeschriebenen Wert der Sicherheit gehörige Wert von t für $N = N_1 + N_2 - 1$ aus der Tab. 2 zu nehmen ist. Man sieht, daß diese Prüfformel für große N und $N_1 = N_2$ in die Formel (7) übergeht.

Welche statistische Sicherheit bei derartigen Vergleichen zu fordern ist, läßt sich nicht allgemein festlegen. Die Wahl des Wertes für S wird z. B. auch davon abhängen, was für Folgen eine Fehlentscheidung haben könnte.

In vielen Fällen haben sich folgende Regeln bewährt:

a) Eine Abweichung, die mit 99% Sicherheit als reell festgestellt wird, gilt als statistisch gesichert.

b) Eine Abweichung, die mit weniger als 95% Sicherheit erschlossen ist, gilt als zufällig.

c) Eine Abweichung, bei der die statistische Sicherheit für ihre Echtheit zwischen 95% und 99% liegt, könnte reell sein und sollte näher untersucht werden.

10. Vergleich von Standardabweichungen

Nun ist noch die Frage zu erörtern, wie man zwei Meßverfahren hinsichtlich ihrer Genauigkeit vergleichen kann. Wann ist ein Verfahren wirklich besser als ein anderes? Hat eine Abänderung eine höhere Genauigkeit gebracht oder nicht? Der einfache Vergleich der Standardabweichungen (ob gleich oder verschieden) kann keine Entscheidung bringen, da diese Werte bei endlicher Anzahl der zugrundeliegenden Meßwerte ebenfalls zufällige Fehler enthalten.

Die Theorie liefert zur Entscheidung folgenden Test: Eine Verschiedenheit der Standardabweichungen s_1 und s_2 ($s_1 > s_2$) gilt als statistisch gesichert, wenn

$$\frac{s_1}{s_2} > Q\,(S, N_1, N_2). \tag{10}$$

Die Prüfgröße Q hängt von drei Parametern ab, der verlangten Sicherheit S und den Anzahlen N_1 und N_2 der Messungen, die der Berechnung der Standardabweichungen zugrunde liegen. Die Tab. 3 gibt die Werte von Q nur für den häufigen Fall, daß $N_1 = N_2 = N$ ist.

Tabelle 3. *Werte von* $Q_{(N)}$

Anzahl der Meßwerte in jeder Gruppe $N = N_1 = N_2$	Statistische Sicherheit S		
	95%	99%	99,73%
2	12,71	63,6	236
3	4,36	9,95	19,1
4	3,05	5,43	8,50
5	2,53	4,00	5,67
6	2,25	3,31	4,42
7	2,07	2,91	3,74
8	1,95	2,65	3,31
10	1,78	2,31	2,78
15	1,58	1,92	2,21
25	1,41	1,63	1,80
50	1,27	1,39	1,50
∞	1,00	1,00	1,00

Man wird mit einigem Schrecken bemerken, welche beträchtlichen Unterschiede in den Standardabweichungen vorhanden sein müssen, ehe man einen echten Unterschied der beiden Meßverfahren hinsichtlich ihrer Genauigkeit mit angemessener Sicherheit behaupten darf. Selbst bei der doch recht hoch erscheinenden Zahl von je 25 Messungen muß der Quotient $\frac{s_1}{s_2}$ mindestens 1,4 sein, ehe man eine echte Verschiedenheit der Verfahren in Betracht ziehen darf und sogar 1,6 ehe sie mit 99% als gesichert erscheint.

11. Untersuchung der Fehlerursachen

Wenn man daran arbeitet, die Genauigkeit eines Verfahrens zu verbessern, wird man fragen, wieviel die einzelnen Schritte des Verfahrens (z. B. die Einwaage, der Lösungsvorgang, die Titration usw.) zur gesamten Standardabweichung beitragen. Man versuche, durch einen überlegten Untersuchungsplan herauszubekommen, welche Standardabweichung die einzelnen Schritte im *endgültigen* Meßwert hervorrufen, wenn sie allein als Fehlerursache wirksam sind. Dazu muß man Blindversuche für die einzelnen Schritte oder auch für einige von ihnen gemeinsam machen. Die so ermittelten Standardabweichungen für die Schritte a, b, c usw. seien σ_a, σ_b, σ_c . . . Dann gilt für die gesamte Standardabweichung σ das sogenannte „*Fehlerfortpflanzungsgesetz*“ in folgender einfachen Form

$$\sigma^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \ldots \qquad (11)$$

Man erkennt hieraus, daß man Verbesserungen bei den Schritten anstreben muß, die für sich die größte Standardabweichung geben, denn deren Fehler setzen sich wegen der quadratischen Summierung so stark durch, daß die Verbesserung geringfügiger Fehlerursachen fast nichts bringt.

Unter den verschiedenen Fehlerursachen, deren Einfluß sich in den $\sigma_a\ \sigma_b \ldots$ ausspricht, können solche sein, die nur dann wirksam werden, wenn man den Beobachter wechselt oder die verwendeten Meßgeräte oder auch das Laboratorium. Solange man die Messungen nur an einer Stelle, mit einem Gerät und einem Beobachter wiederholt, kann die Standardabweichung kleiner ausfallen, als sie sein würde, wenn man auch noch verschiedene Beobachter, Geräte usw. zuließe. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, zwischen der Standardabweichung bei Wiederholung σ_W und der Standardabweichung bei Vergleich σ_V zu unterscheiden. Ein gutes Analysenverfahren sollte soweit übertragbar sein, daß man nach der Ausmerzung etwa vorhandener systematischer Eichfehler innerhalb der durch (10) gegebenen Grenzen beide Standardabweichungen gleich findet. Zu diesem Zweck kann man s_V berechnen nach Formel (2), indem man sämtliche Analysen in einen Topf wirft, und s_W nach Formel (4), indem man die jeweils unter gleichen Umständen gemachten zu Gruppen zusammenfaßt.

12. Die Bestimmung der Nachweisgrenze

Die „*Nachweisgrenze*" ist ein wichtiges Merkmal derjenigen Analysenverfahren, die dem Nachweis und der Mengenbestimmung sehr kleiner Gehalte dienen. Auch hier ist zu fordern, daß die üblichen gefühlsmäßigen Abschätzungen ersetzt werden durch eine vom Beobachter unabhängige Ableitung aus jederzeit nachprüfbaren Meßergebnissen. Eine solche „objektive" Bestimmung der Nachweisgrenze setzt deren exakte Definition voraus.

Bei jedem Meßverfahren der exakten Naturwissenschaften ist die untere Grenze seiner Verwendbarkeit durch seinen „Störpegel" bestimmt. Bei physikalischen Meßverfahren ist das allgemein bekannt. Mit einem empfindlichen Galvanometer kann man keine Ausschläge messen, die in der Brownschen Molekularbewegung des Galvanometersystems untergehen. Mit Verstärkern kann man keine Ströme messen, die vom Schroteffekt der Röhren und dem thermischen Rauschen der Widerstände überdeckt werden. Bei der spektrochemischen Analyse kann man schwache Analysenlinien nicht erkennen, wenn sie in den Kornschwankungen der photographischen Schicht verschwinden.

Alle chemischen Analysenverfahren haben einen solchen „Störpegel", der ihre Nachweisempfindlichkeit entweder grundsätzlich (z. B. thermodynamisch) oder durch die gegebenen besonderen Umstände begrenzt. Außer durch instrumentelle Eigentümlichkeiten wie in den obigen Beispielen, kann er z. B. bestimmt sein durch die unvermeidlichen Verunreinigungen der Reagentien, durch Verluste beim Filtrieren, beim Umgießen der Substanzen, durch Adsorption usw.

Der Störpegel kann experimentell bestimmt werden, indem man das Analysenverfahren „leer" ablaufen läßt, also die sogenannten „Blindwerte" mißt. Voraussetzung dazu ist, daß genügend empfindliche Meßgeräte (Waagen, Photometer, Amperemeter usw.) verwendet werden, mit denen man die Blindwerte zahlenmäßig bestimmen kann. Solange das nicht der Fall ist, d. h. solange man bei leer laufendem Verfahren den Blindwert Null mißt, nutzt man die im Verfahren selbst gegebenen analytischen Möglichkeiten nicht aus. *Erst wenn man Blindwerte zahlenmäßig erfassen kann, darf man sicher sein, daß man bis an die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens herankommt.*

Auf die absolute Größe der Blindwerte (Mittelwert $\bar{x}_B$) kommt es gar nicht an; entscheidend ist vielmehr, ob sich der analytische Meßwert x genügend deutlich aus den zufälligen Schwankungen der Blindwerte heraushebt. Die Größe dieser zufälligen Schwankungen kann wieder statistisch erfaßt werden durch die Standardabweichung σ_B der Blindwerte, die aus möglichst vielen Blindversuchen zu bestimmen ist.

Für den sicheren Nachweis eines Stoffes ist zu fordern, daß die Differenz zwischen der analytischen Meßgröße x und dem mittleren Blindwert $\bar{x}_B$ größer ist als ein bestimmtes Vielfaches k der Standardabweichung σ_B der Blindwerte. Welcher Wert von k zu wählen ist, hängt von der geforderten statistischen Sicherheit ab. Bei der Bedeutung der Nachweisgrenze dürfte es zweckmäßig sein, die hohe Sicherheit von 99,7% zugrunde zu legen. Bezeichnet man den Meßwert an der Nachweisgrenze mit $\underline{x}$, so ist die Nachweisgrenze definiert durch die Gleichung

$$\underline{x} - \bar{x}_B = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_B \tag{12}$$

Da $\bar{x}_B$ und σ_B durch hinreichend viele Blindversuche bestimmt werden können, kann man den Meßwert x an der Nachweisgrenze *berechnen* und ist nicht darauf angewiesen, ihn durch die Analyse von Proben mit geringen, meist sehr unsicher bekannten Gehalten abzuschätzen. Vielfach stellt der Meßwert x schon den Gehalt an der Nachweisgrenze dar oder er kann auf Grund der theoretischen Zusammenhänge darin umgerechnet werden. Wenn das nicht der Fall ist, muß der zu x gehörende Gehalt aus der empirischen Eichfunktion des Verfahrens bestimmt werden.

Diese Eichfunktion kann meist aufgestellt werden mit Proben bekannten, aber nicht zu niedrigen Gehaltes, so daß man hierbei nicht mehr auf unsichere Angaben in der Nähe der Nachweisgrenze angewiesen ist.

Man sollte sich klar machen, daß die in der angegebenen Weise exakt definierte Nachweisgrenze $\underline{x}$ eine statistische Größe ist; sie kennzeichnet keine scharfe Grenze, sondern einen Grenz*bereich*. Ist der Meßwert x eine lineare Funktion des Gehaltes, so ist nämlich die relative Standardabweichung an der Nachweisgrenze, die Varianz V mindestens 33%,

$$\left\{\text{Ableitung: } V_{\underline{x}} \geqq \frac{\sqrt{2}\,\sigma}{3\sqrt{2}\cdot\sigma_B} \geqq \frac{1}{3};\ (\sigma \approx \sigma_B)\right\},$$

d. h. Gehaltsbestimmungen in der Nähe der Nachweisgrenze sind von vornherein sehr unsicher, eben deshalb liegt hier die Nachweisgrenze.

13. Streubereich und Toleranz

Die „Toleranz" ist keine Eigenschaft eines Meßverfahrens, sondern eine vereinbarte Vorschrift darüber, innerhalb welchen Bereichs ein Meßwert vom vorgeschriebenen Sollwert abweichen darf, ehe eine Zurückweisung erfolgt.

Die Toleranzspanne sollte stets größer sein als der Streubereich für die geforderte statistische Sicherheit, andernfalls ist die Toleranzvorschrift sinnlos scharf. Man wird sich immer überlegen müssen, wie nahe an die Toleranzgrenze man mit einem Analysenwert kommen darf, ohne Gefahr zu laufen, daß diese Grenze bei einer Nachprüfung zufällig überschritten wird.

Ist statt einer Toleranzspanne ein Höchst- oder Mindestwert vereinbart, so wird man nur solche Proben durchlassen, deren Analysenwerte mindestens um die Breite des Streubereiches von der Grenze entfernt sind.

Endlich kann man eine Toleranzvorschrift auch in der Form vereinbaren, daß Abweichungen, die sich bei einer Nachprüfung der Analysenwerte ergeben, unberücksichtigt bleiben, solange sie nicht größer sind, als man mit bestimmter Sicherheit auf Grund der Standardabweichung erwarten könnte.

Erst durch die statistische Fehlertheorie bekommen Toleranzvorschriften einen bestimmten Sinn mit überschaubarem Risiko.

14. Kennzeichnung und Bewertung von Analysenverfahren

Zum Schluß erscheint es wohl angebracht, in einer kurzen Übersicht stichwortartig zusammenzustellen, welche Angaben notwendig und hinreichend sind, um Analysenverfahren zu bewerten und mit anderen vergleichen zu können. Veröffentlichungen über Analysenverfahren, die diese Angaben nicht enthalten, mögen anregend sein, erlauben aber kein sicheres Urteil über den Wert und die Leistung der Verfahren.

Vorweg sei aber noch einmal mit aller Schärfe gesagt, daß gefühlsmäßige Abschätzungen, die Angabe von „Maximalfehlern" usw. nutzlos sind. Wenig sinnvoll ist es auch, lange Listen von Analysenergebnissen zu bringen. Sie sind nur das Rohmaterial. Es ist gerade der Vorteil der statistischen Fehlerrechnung, daß sie die Fülle der Einzeldaten unterdrückt und in wenigen Zahlenwerten alles darbietet, was das gesamte Versuchsmaterial über die Genauigkeit des Verfahrens zu sagen vermag.

Der ohnehin geplagte Leser wissenschaftlicher Abhandlungen darf wohl verlangen, daß ein Verfasser seine Ergebnisse nicht im Rohzustand, sondern aufgearbeitet darbietet.

Tabelle 4. *Angaben zum Analysenverfahren*

A. Beschreibung des Analysenverfahrens

1. Analysenvorschrift mit allen Einzelheiten,
2. Konzentrationsbereich,
3. Eichfunktion und Eichgrundlagen,
4. Angabe über *systematische* Fehler (Störelemente usw.).

B. Analysenergebnisse

1. Mittelwerte mit Angabe der Anzahl M.

C. Bewertung des Verfahrens

1. Standardabweichung s mit Anzahl N der Messungen und Anzahl g der Meßgruppen [Formeln (2), (3), (4)],
2. Mittelwert $\bar{x}_B$ und Standardabweichung s_B der Blindwerte mit zugehöriger Anzahl N_B,
3. Nachweisgrenze $\underline{x}$ [Formel (12)].

Erwünschte Ergänzungen

1. Geforderte statistische Sicherheit S, dementsprechend Sicherheitsfaktoren k, t, Q,
2. Toleranzvorschriften,
3. Angaben über Zeitbedarf und Kosten.

Schlußbemerkung

Die Bedeutung der statistischen Theorie für den Chemiker ist mit dem, was in dieser Arbeit über die statistische Prüfung von Analysenverfahren gesagt wurde, keineswegs erschöpft. Ganz neue Probleme tun sich auf, wenn es sich darum handelt, aus Stichproben in der *Fabrikationskontrolle* oder bei der *Probenahme* weitgehende Folgerungen über die zugrundeliegende Gesamtheit zu ziehen. Dafür sei auf die Literatur verwiesen. Von den in der neueren Zeit vor allem in Amerika entwickelten statistischen Verfahren wurden einige während des Krieges geheimgehalten, weil sie so große Vorteile bei der Überwachung der Produktion und bei Abnahmeprüfungen boten, daß man sie dem Gegner vorenthalten wollte. Ein Hinweis auf diese Verfahren sollte am Schluß dieses Aufsatzes, der ein beschränktes Ziel hatte, nicht fehlen.

Anhang

Zahlenbeispiele

Der Gebrauch der Formeln und Überlegungen soll im folgenden an Zahlenbeispielen erläutert werden. Hierbei sind auch die Einzelergebnisse mit aufgeführt, damit man den Gang der statistischen Auswertung verfolgen kann. Die Analysenvorschriften werden nicht im einzelnen mitgeteilt, da es im Zusammenhang dieser Arbeit nur auf das Zahlenmaterial selbst ankommt*.

* Die Messungen und Berechnungen wurden von den Herren H. Hartkamp und E. Jackwerth gemacht, denen wir für ihre Hilfe herzlich danken.

1. Beispiel

Photometrische Bestimmung des Eisens mit o-Phenanthrolin. Die Durchlässigkeit D der Analysenlösung wurde mit dem Elko II von Zeiß gemessen, dessen hohe Meßgenauigkeit hierbei voll ausgenutzt werden konnte (Filter S 53).

A. Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung

1. Beispiel: Photometrische Bestimmung des Eisens mit o-Phenanthrolin

Tabelle 5. *Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen aus den gemessenen prozentualen Durchlässigkeiten (D%). Vorgelegte Eisenkonzentration: 2,00 µg Fe/ml*

i	Meßwerte x_i (D %)	δ_i	δ_i^2
161	28,91	+ 0,20	0,0400
162	28,86	+ 0,15	0,0225
163	28,58	— 0,13	0,0169
164	28,78	+ 0,07	0,0049
165	28,68	— 0,03	0,0009
166	28,34	— 0,37	0,1369
167	28,78	+ 0,07	0,0049
168	28,68	— 0,03	0,0009
169	28,88	+ 0,17	0,0289
170	28,62	— 0,09	0,0081
Σ	287,11	+ 0,01	0,2649

$$\bar{x} = \bar{D} = 28{,}71\,; \qquad s = \sqrt{\frac{0{,}2649}{9}} = 0{,}172$$

$$\bar{E}_{ber.} = -\log \bar{D} = 0{,}5420; \qquad s_E = \frac{s}{D} \cdot 0{,}4343 = 0{,}0026$$

In der ersten Spalte steht die laufende Nummer i der Analyse, in der zweiten die jeweils gemessene Durchlässigkeit D in Prozent, in der dritten die Abweichungen σ der einzelnen Analysenwerte vom Mittelwert 28,71, die vierte enthält die Quadrate, die man zur Berechnung der Standardabweichung s braucht. Die Summe aller Abweichungen ist — wie es sein muß — bis auf den Abrundungsfehler Null.

Für die Umrechnung einer Abweichung ΔD der Durchlässigkeit in eine solche der Extinktion ΔE gilt

$$\Delta E = \frac{dE}{dD} \cdot \Delta D = -\frac{d \log D}{dD} \cdot \Delta D = -\frac{0{,}4343}{D} \cdot \Delta D.$$

Dementsprechend ergibt sich der Wert der Standardabweichung s_E für die Extinktion, wobei das Vorzeichen keine Rolle spielt.

Die Abweichungen vom Mittelwert sind zufälliger Natur, selbst der größte Wert (Nr. 166) von 0,37 = 2,15 · s ist nach Tab. 2 bei 10 Messungen mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 5% zu erwarten. Die größte Differenz zweier Werte (Nr. 161 und 166) 0,57 ist noch als zufällig zu betrachten, denn die Prüfgröße nach Formel (6) ist $\frac{0{,}57}{0{,}172 \cdot \sqrt{2}} = 2{,}35$ und dies ist nur wenig größer als $t_{(95\%,10)} = 2{,}26$.

B. Vergleich von Mittelwerten und Standardabweichungen

Tabelle 6. *Schwankungen der Mittelwerte und Standardabweichungen*

a) Vorgelegte Eisenkonzentration: 2,00 μg Fe/ml

Meßgruppe x_m bis x_n	Mittelwert $\bar{x}$ (D %)	s	$\bar{E}_{\text{ber.}}$	s_E
161—170	28,71	0,17	0,5420	0,0026
171—180	28,74	0,11	0,5415	0,0017
181—190	28,80	0,17	0,5406	0,0026
191—200	28,80	0,09	0,5406	0,0014
201—210	28,83	0,08	0,5402	0,0012
161—210	28,78	0,13	0,5409	0,0020

b) Vorgelegte Eisenkonzentration: 0,02 μg Fe/ml

61—70	96,73	0,33	0,0144	0,0015
71—80	96,87	0,17	0,0138	0,0008
81—90	97,00	0,29	0,0132	0,0013
91—100	97,02	0,26	0,0131	0,0012
100—110	96,92	0,21	0,0136	0,0009
61—110	96,91	0,27	0,0136	0,0012

c) Vorgelegte Eisenkonzentration: 0,00 μg Fe/ml — Blindwerte

1—10	97,24	0,96	0,0122	0,0043
11—20	97,74	0,49	0,0099	0,0022
21—30	97,86	0,30	0,0094	0,0013
31—40	97,35	0,27	0,0117	0,0012
41—50	97,41	0,37	0,0114	0,0016
51—60	97,34	0,25	0,0117	0,0011
1—60	97,49	0,53	0,0110	0,0024

Die Tabelle bringt die Ergebnisse von je 50 Messungen bei 3 verschiedenen vorgegebenen Fe-Gehalten, zusammengefaßt in Gruppen von je 10 Messungen. In der ersten Zeile (Nr. 161—170) stehen die Werte, die schon am Schluß der Tab. 5 zu finden waren. Die Abweichungen der Mittelwerte untereinander sind sicher alle zufälliger Natur. So ist im Beispiel a) die größte Differenz (1. und 5. Zeile) 0,12. Setzt man das in die Prüfformel (7) ein, so ist

$$\frac{0{,}12}{\sqrt{\frac{2}{10}} \cdot 0{,}13} = 2{,}07 < 2{,}26 = t_{(95\%,\,10)}.$$

Eine solche Abweichung der Mittelwerte ist also in mehr als 5% aller Fälle zu erwarten.

Dagegen sieht man, wie unsicher der berechnete Wert s der Standardabweichung bei nur 10 Messungen ist. Selbst der große Unterschied von 0,08 und 0,17 in der Serie a) ist nach der Formel (10) nicht gesichert; der Quotient ist 2,14, während in 1% aller Fälle noch Werte über 2,31 zu erwarten sind. Dagegen ist die hohe Stan-

dardabweichung von 0,96 bei Nr. 1—10 in der Serie c) sehr verdächtig. Vergleicht man etwa mit 0,30 (Nr. 21—30), so ist der Quotient 3,2, während schon 2,78 unter 1000 Fällen nur noch 3 mal vorkommen dürfte. Die Nachprüfung der Einzelwerte ergibt, daß sich in dieser Gruppe zwei Werte befinden, die vom Mittelwert stark nach unten abweichen ($\delta_2 = -1{,}61$ und $\delta_8 = -1{,}83$), während alle anderen Werte über dem Mittelwert liegen. Das ist eine sehr ungewöhnliche Verteilung. Möglicherweise ist bei diesen beiden Messungen trotz aller Vorsicht ein Eisenstäubchen aus der Luft in die Lösung geraten*. Trotzdem scheint es bei kritischer Betrachtung ratsam, diese Werte nicht auszuschließen, denn man muß bei der Messung von Blindwerten immerhin mit solchen Unglücksfällen rechnen.

C. Berechnung der Nachweisgrenze

Es ist zweckmäßig, von den Extinktionswerten in Tab. 6 auszugehen. Gebraucht werden:

$$\overline{E}_B = 0{,}0110, \quad \overline{E} = 0{,}5409 \quad \text{für } 2\ \mu\text{g/ml und} \quad s_{B_E} = 0{,}0024.$$

Nach Formel (12) ist die Extinktion an der Nachweisgrenze

$$\begin{aligned} \underline{E} &= \overline{E}_B + 3 \cdot \sqrt{2} \cdot s_{B_E} \\ &= 0{,}0110 + 4{,}25 \cdot 0{,}0024 \\ \underline{E} &= 0{,}0212. \end{aligned}$$

Man braucht ferner die Eichgleichung des Verfahrens um festzustellen, welchem Fe-Gehalt das entspricht. Die Gleichung wird in der bekannten Weise angesetzt: $E - E_B = \alpha \cdot c$. c soll in μg/ml gerechnet werden. Mit Hilfe der Werte für die Probe mit 2 μg/ml Fe findet man $c = 3{,}78$ $(E - 0{,}0110)$ μg/ml.

Damit wird der noch nachzuweisende Gehalt rund

$$\underline{c} = 0{,}04\ \mu\text{g/ml}.$$

Dies gilt für Einzelanalysen.

Ließe man bei den Blindwerten die zweifelhafte Reihe (Nr. 1—10) fort, so bekäme man als Standardabweichung $s_{B_E} = 0{,}0014$ und damit einen tieferen Wert für die Nachweisgrenze, nämlich 0,023 μg/ml.

Wie richtig die Aussage der Theorie ist, zeigt die Tab. 7, in der die Einzelwerte je einer Zehnergruppe für die Blindwerte und für kleine Fe-Gehalte von 0,02 und 0,10 μg/ml zusammengestellt sind. Die Einzelwerte für 0,02 μg/ml Fe und für die Blindwerte liegen durcheinander; 0,02 μg/ml Fe verschwinden völlig in den Schwankungen der Blindwerte, dem Untergrund des Verfahrens. Dagegen sind 0,10 μg/ml mit Einzelanalysen deutlich zu fassen.

Anders sieht es bei den Mittelwerten aus je 10 Einzelmessungen aus. Dann ist nämlich in Formel (12) s_B noch durch $\sqrt{10}$ zu teilen [Formel (3)]. Man erhält

$$\begin{aligned} \underline{E} &= 0{,}0110 + 0{,}0032 = 0{,}0142 \\ \underline{c} &= 0{,}012\ \mu\text{g/ml}. \end{aligned}$$

Tatsächlich zeigt die Tab. 6 b und c (S. 63), daß alle Mittelwerte, die zu 0,02 μg/ml Fe gehören, niedriger sind als sämtliche Mittelwerte der Blindmessungen. Durch Mittelbildung über 10 Einzelanalysen können daher 0,02 μg/ml noch sicher, allerdings nicht sehr genau, nachgewiesen werden.

Noch besser wird es, wenn man alle 50 Analysen zusammenfaßt. Die Standardabweichung ist durch $\sqrt{50}$ zu teilen. Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \underline{E} &= 0{,}0124 \\ \underline{c} &= 0{,}006\ \mu\text{g/ml}. \end{aligned}$$

* Die Dortmunder Stahlwerke sollen täglich mehr als 30 t Eisenoxyd in die Luft blasen.

Tabelle 7. *Schwankungen der Einzelmessungen*

Blindwerte		0,02 µg Fe/ml		0,10 µg Fe/ml	
i	x_i	i	x_i	i	x_i
31	97,51	91	96,89	131	92,08
32	97,47	92	96,98	132	92,19
33	96,88	93	96,74	133	92,24
34	97,48	94	96,56	134	92,56
35	97,48	95	96,94	135	92,50
36	97,49	96	97,14	136	92,11
37	97,31	97	96,96	137	92,19
38	97,45	98	97,24	138	92,62
39	96,83	99	97,39	139	92,28
40	97,62	100	97,35	140	92,60
Σx_i	973,52		970,19		923,37

Bisher hat man die Durchschnittsbildung über mehrere Einzelanalysen vorwiegend als ein Mittel betrachtet, durch das man die Analysengenauigkeit erhöhen und sich gegen „Ausreißer" sichern kann. Zugleich ist es aber eines der stärksten Mittel, den Störpegel eines Analysenverfahrens herunterzudrücken und dadurch zu einer höheren Nachweisempfindlichkeit zu kommen.

Ein praktischer Hinweis sei noch angebracht:

Vielfach wird bei Spurenanalysen (z. B. bei photometrischen) jede Einzelmessung mit „ihrem" Blindwert unmittelbar verglichen. Dies ist im Ansatz der Formel (12) durch den Faktor $\sqrt{2}$ berücksichtigt. Dieses Vorgehen ist nur dann sinnvoll, wenn die Blindwerte bei verschiedenen Proben in ihrem Betrage stark verschieden sind, z. B. infolge irgendwelcher Störelemente. Schwanken die Blindwerte aber nur statistisch entsprechend der Größe der Standardabweichung, dann ist es viel besser, durch viele Blindversuche einen Mittelwert zu bestimmen und alle Einzelanalysen darauf zu beziehen, anstatt den jeweiligen zufälligen Fehler des Blindwertes in den einzelnen Meßwert einzuschleppen. Dadurch verbessert sich auch die Nachweisgrenze, denn in (12) fällt der Faktor $\sqrt{2}$ fort.

2. Beispiel

Photometrische Fe-Bestimmung mit Sulfosalicylsäure (Elko II, Filter S 42).

In ähnlicher Weise wie vorher wurden 150 Analysen mit Sulfosalicylsäure statistisch ausgewertet. Die Ergebnisse zeigt Tab. 8, wobei alle Einzelwerte unterdrückt sind. In jeder der drei Gruppen waren es 50 Bestimmungen.

Tabelle 8. *Mittelwerte und Standardabweichungen für je 50 Fe-Bestimmungen mit Sulfosalicylsäure*

Fe µg/ml	$\bar{D}$ %	$\bar{E}$	s_D	s_E
1	62,35	0,2052	0,29	0,0020
0,07	94,78	0,0233	0,38	0,0017
0 Blindwert	97,17	0,0125	0,31	0,0014

Die Standardabweichungen beider Analysenverfahren liegen in derselben Größe, die Unterschiede bleiben innerhalb der bei 50 Messungen zu erwartenden statistischen Schwankungen [Formel (10), Tab. 3, S. 56/57].

Für die Eichgleichung findet man

$$c = 5{,}20\ (E - 0{,}0125)\ \mu\text{g/ml}.$$

Die Nachweisgrenze für Einzelanalysen ist:

$$\underline{E} = 0{,}0125 + 0{,}0059 = 0{,}0184$$
$$\underline{c} = 0{,}03\ \mu\text{g/ml}.$$

Die Nachweisgrenze liegt also bei den beiden photometrischen Verfahren zur Fe-Bestimmung, wie sie hier ausgeübt wurden, in derselben Gegend. Das scheint im Gegensatz zu Angaben in der Literatur zu stehen, die für das Phenanthrolinverfahren eine höhere Nachweisempfindlichkeit beanspruchen. Es ist in unserem Fall nicht untersucht worden, ob man durch Messung in einem anderen Spektralbereich weiter kommen könnte.

Die angeführten Beispiele dürften gezeigt haben, welche Kraft in den statistischen Bewertungsmethoden steckt, um ein Analysenverfahren kritisch zu durchleuchten und um ein Urteil über den Wert der Analysenergebnisse zu gewinnen. Es gibt keinen anderen Weg, um zu gleich umfassenden, sicheren und nachprüfbaren Aussagen über die Frage der Genauigkeit zu kommen. Es wäre zu wünschen, daß er allgemein bekannt und beschritten würde.

Literatur

Dörge, K., u. H. Klein: Wahrscheinlichkeitsrechnung für Nichtmathematiker, 2. Aufl., Berlin 1947. — Fisher, R. A.: Statistical Methods for Research Workers. Edinburgh/London 1950; The Design of Experiments, Edinburgh/London 1951. — Graf, U., u. H. J. Henning: Mathematisch statistische Grundlagen bei der Probenahme und Probewertung von Erzen, Metallen und Rückständen. Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 127—131 (1952); Mathematische Statistik bei physikalischen Messungen. Physik. Bl. **8**, 196—205 (1952); Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik. Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953. — Hoel, P. G.: Introduction to Mathematical Statistics, New York/London 1947. — Kaiser, H.: Grundriß der Fehlertheorie. Z. techn. Physik **17**, 210—226 (1936); Die Genauigkeit bei quantitativen Spektralanalysen. Z. techn. Physik **17**, 227—239 (1936). — Klein, H.: Die Grundlagen moderner statistischer Auswerteverfahren mit Bezug auf die Probenahme. Arch. Eisenhüttenwes. **24**, 11—20 (1953). — Koller, S.: Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. 3. Aufl. Darmstadt 1953.

ASTM-Manual on Quality-Control of Materials. Special Technical Publication 15-c. Amer. Soc. f. Testing Materials — Philadelphia 1951. — British Standard 600, 1935. — Normblattentwurf DIN 51849: Prüffehler und Toleranz (Prüfung von Mineralölen).

Prof. Dr. H. Kaiser, Privat-Dozent Dr. H. Specker,
Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186, Bau 1

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Gravimetrische Goldbestimmung*

Von
C. Mahr und W. Denck

(Eingegangen am 22. August 1955)

Die Mehrzahl der vorgeschlagenen gravimetrischen Bestimmungsverfahren des Goldes beruht auf der Reduktion zum Metall. Auch wenn die Fällung des Goldes mit organischen Reagentien, z. B. Mercaptobenzthiazol[2], vorgenommen wird, muß vor der Wägung zum Metall verglüht werden, so daß der Vorteil des höheren Formelgewichtes der Fällung wieder verlorengeht.

Wie festgestellt werden konnte[1], gibt dreiwertiges Gold mit Ammoniumtetrarhodano-diamminchromat(III) („Reinecke-Salz") in saurer Lösung einen dunkelbraunen Niederschlag, der aber nicht beständig ist, sondern sich durch Reduktion in das blaßrot gefärbte Gold(I)-reineckat umwandelt. Die intensiv schwarzbraune, rasch heller werdende Fällung mit Reinecke-Salz ist für Gold sehr charakteristisch, sie ist jedoch nur von mittlerer Empfindlichkeit (Grenzkonzentration etwa $1:3 \cdot 10^5$) und wird durch mitausfallende Reineckate von Silber, Quecksilber und Thallium gestört. Wegen des zu erwartenden günstigen Umrechnungsfaktors beim Auswägen von Gold(I)-reineckat, wurde versucht, die Reaktion für die gravimetrische Goldbestimmung auszuwerten.

Die direkte Fällung von Gold(III)-salzlösungen mit Reinecke-Salz führt zu Niederschlägen, die wechselnde Mengen ein- und dreiwertiger Goldverbindungen enthalten und daher keine konstante Zusammensetzung zeigen. Versuche, durch gleichzeitige Einwirkung von Reduktionsmittel einen formelrichtigen Gold(I)-reineckatniederschlag zu erzielen, blieben lange erfolglos, da je nach der Einwirkungsdauer und -intensität der üblichen Reduktionsmittel entweder noch dreiwertiges Gold vorhanden war oder die Reduktion weiter ging und sich bereits metallisches Gold abschied. Erst im Arsenit wurde ein Reduktionsmittel gefunden, welches in der Hitze und in saurer Lösung Gold(III)-lösungen relativ rasch zur einwertigen Stufe reduziert, aber nur sehr langsam weiter reagiert.

Der aus so hergestellten Gold(I)-salzlösungen mit Reinecke-Salz ausfallende Niederschlag hat die Zusammensetzung: $Au[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ und enthält 38,25% Gold. Er kann mit heißer 0,01 n Salzsäure

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

gewaschen und bei 110—120° C getrocknet werden, aber auch das Verglühen führt zu einem definierten Rückstand. Ferner läßt sich der Niederschlag in thiocarbamidhaltigem Acetonitril auflösen und photometrisch bestimmen; hierbei ist jedoch die Extinktion der entstehenden roten Lösung zeitlich nicht ganz konstant. Schließlich kann die Ausfällung mit Reinecke-Salz auch für die nephelometrische Bestimmung kleiner Goldmengen herangezogen werden.

Analysenvorschrift. Zu 50 ml Goldsalzlösung, die etwa 1—2 n salzsauer sein soll, werden für je 5—10 mg Gold 2 ml einer 0,5 n Natriumarsenitlösung (DAB 6) zugegeben, dann wird auf dem Wasserbad oder auf freier Flamme bis zur Entfärbung der Lösung erhitzt. Jetzt wird sofort mit frisch bereiteter, filtrierter 1%iger Reinecke-Salzlösung gefällt, wobei auf je 5 mg Gold etwa 1—1,5 ml der Reagenslösung verwendet werden sollen. Nach 5 min Stehen in der Wärme ist die Fällung flockig geworden. Nunmehr wird rasch abgekühlt, durch einen Filtertiegel (A 1 oder G 5) filtriert, mit warmer 0,01 n Salzsäure ausgewaschen und bei 110—120° C getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Gold (mit Au = 197,2 berechnet) beträgt: F = 0,3825 (log F = 0,58260-1).

Analyse des Gold(I)-tetrarhodano-diamminchromates(III). 23,0 mg Gold wurden, wie oben beschrieben, als rein rosafarbener Niederschlag ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen lagen 60,15 mg Niederschlag vor (entsprechend 23,05 mg Au = + 0,2%). Die Schwefelbestimmung im Niederschlag ergab 14,95 mg Schwefel. (Berechnet für 60,15 mg $Au[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ = 14,96 mg.)

Literatur

[1] Diplomarbeit H. Otterbein, Marburg 1952. — [2] Eine Übersicht über die Goldbestimmungsverfahren enthält der neue Goldband von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim 1954.

Prof. Dr. C. Mahr, Marburg/Lahn, Georg Voigt-Str. 15

Aus dem Laboratorium der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft, AEG, Belecke/Möhne

Zur photometrischen Bestimmung von Brom als Tetrabromfluorescein*

Von

Franz A. Pohl

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. September 1955)

Einleitung

Baubigny[1] schlug als erster vor, Brom nach Oxydation mit Kaliumpermanganat auf Fluoresceinpapier als rotes Tetrabromfluorescein nachzuweisen. Seither haben sich zahlreiche Autoren mit dieser Nachweis-

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

reaktion befaßt. Unter anderen prüften LORENZ, GRAU und BERGHEIMER[5] die Versuchsbedingungen, um eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erzielen.

Durch die Arbeiten von ZONDEK u. BIER[7,8] über den pathologischen Bromgehalt im Blut und in verschiedenen menschlichen Organen angeregt, wurde diese Reaktion in der Folge vorwiegend von Biochemikern und Medizinern angewendet. Aus der Nachweisreaktion entwickelte HAHN[3] eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Mikrogrammmengen Brom und verwendete zur Oxydation des Bromids erstmals eine Lösung von Chloramin T, wodurch das Austreiben des Broms aus der Probelösung und das Absorbieren in einer Reagenslösung überflüssig wurde. Hierbei sowie bei späteren Arbeiten von UCKO[6] und HARDWICK[4] erfolgte die Zugabe der Reagentien ohne genaue Messung tropfenweise. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch visuellen Vergleich des gebildeten Farbstoffes mit einer Reihe von Vergleichsproben in bekannten, abgestuften Bromkonzentrationen.

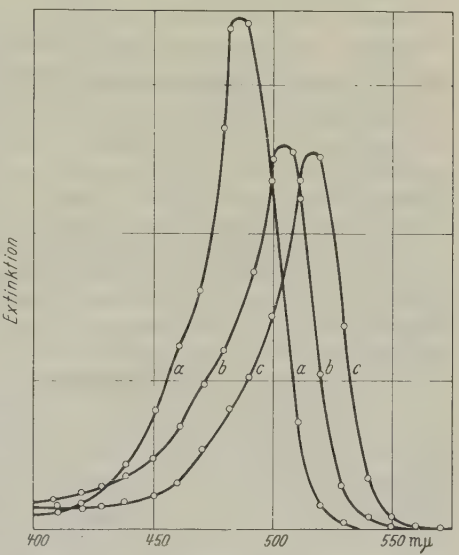


Abb. 1. Absorptionskurven von Fluorescein (a), chloriertem Fluorescein (b) und Eosin (c). Spektralphotometer Unicam Sp. 500

Experimentelles

Bei der Suche nach einer geeigneten Methode zur Bestimmung von Bromidspuren neben größeren Chloridmengen in Halbleitersubstanzen überprüften wir unter anderem auch die Eignung der Fluoresceinmethode.

Die Aufnahme der Absorptionskurven von Fluorescein und Eosin (Abb. 1) zeigte bereits, daß im Bereich des Absorptionsmaximums des Eosins auch das Reagens selbst in gewissem Maße absorbiert. Weiter ergab sich, daß sich die Absorption des Reagensüberschusses durch die Einwirkung von Chloramin T verändert. Die Absorptionskurve dieses chlorierten Produktes liegt zwischen jener des Fluoresceins und Eosins, so daß der Anteil des Reagensüberschusses an der gemessenen Extinktion erheblich ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer sehr exakten Abmessung der Reagensmenge bei objektiven photometrischen Messungen.

Nach Berücksichtigung dieser Tatsache und Anwendung der Angaben früherer Autoren waren die erhaltenen Ergebnisse jedoch noch in keiner Weise befriedigend, zeigten große Streuung und überaus schlechte Reproduzierbarkeit.

Wir unterzogen daher alle Reaktionsbedingungen einer eingehenden Prüfung, wobei wir wie folgt vorgingen.

Reagentien. Fluoresceinlösung: 0,003%ig in 0,0025 n NaOH-Lösung; Chloramin-T-Lösung: 0,1%ige wäßrige Lösung; Natronlauge: 5%ig mit 0,5% $Na_2S_2O_3$; Natriumchlorid: 2%ige Lösung; Bromidlösung: 0,01%ig (aus KBr); n-Acetatpuffer p_H 3,5—5,9 in 0,3 p_H-Stufen; n-Phosphatpuffer p_H 6,3—6,9 in 0,3 p_H-Stufen.

Ausführung. Zu 2 ml NaCl-Lösung wurden in einem 25 ml-Becherglas mit einer Membranbürette[2] 100 μl Bromidlösung, 1 ml Pufferlösung und 1 ml Fluoresceinlösung mit einer Präzisionsnullpunktspipette (Ausblaspipette) zugesetzt. Nach kräftigem Umrühren mit einem Glasstab wurde mit einer Ausblaspipette 1 ml Chloraminlösung zugesetzt und unter gleichmäßigem Rühren und Messen der Zeit mit einer Stoppuhr genau 4 min lang einwirken gelassen. Hierauf wurde die Reaktion durch Zusatz von 0,1 ml NaOH-Lösung und Umrühren beendet. In einem 10 ml-Meßzylinder wurde mit bidestilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt und die Extinktion in 10 mm-Küvetten bei einer Wellenlänge von 525 mμ mit dem Spektralphotometer Unicam Sp 500 gemessen.

1. Einfluß des p_H-Wertes bei der Oxydation mit Chloramin T

Unter Konstanthaltung aller übrigen Bedingungen wurden Versuche mit verschiedenen p_H-Werten von p_H 3,5—6,9 in Stufen von 0,3 p_H durchgeführt. Wie aus der Abb. 2 zu ersehen ist, zeigt die Reaktion außerordentlich große Abhängigkeit vom p_H-Wert. Bei niedrigen p_H-Werten bis p_H 4,5 bildet sich das Eosin sehr schnell und wird bei weiterer Einwirkung ebenso wie der Fluoresceinüberschuß angegriffen, wobei der Farbstoff mehr oder weniger zerstört wird. Bei p_H 5,5—5,6 ist bei 4 min Einwirkungsdauer das Maximum der Extinktion. Bei höheren p_H-Werten verläuft die Eosinbildung langsam, so daß die Oxydation des Bromids und die Bromierung des Fluoresceins innerhalb der Reaktionsdauer nicht vollständig erfolgt. Vermindert man die Einwirkungszeit auf 3,2 und 1 min, so verschiebt sich die Kurve (Abb. 2) immer mehr nach links, wobei jedoch das Maximum der Extinktion und damit die Empfindlichkeit der Reaktion ganz wesentlich absinken.

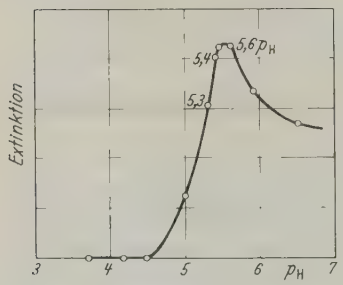


Abb. 2. Abhängigkeit der Bildung des Eosins vom p_H-Wert

Aus den Versuchen geht hervor, daß der von Hahn[3] angegebene p_H-Wert von 5,5—5,6 am günstigsten ist, daß jedoch geringe Abweichungen von diesem p_H-Wert bereits zu großen Fehlern führen können. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn das Bromid nach Anreicherungs-

operationen in alkalischer Lösung vorliegt. In solchen Fällen muß die Lösung vorher sorgfältig mit n-Salzsäure (Tüpfeln auf Reagenspapier) neutralisiert werden.

2. Einfluß der Chloraminkonzentration

Zur Untersuchung dieser Bedingung wurde wieder nach der obengenannten Vorschrift verfahren, wobei bei p_H 5,5 unter Konstanthaltung aller Bedingungen lediglich die Chloraminmenge von 0,2—2 ml variiert wurde. Die Abb. 3 zeigt das Ergebnis der Versuche. Demnach ist bei den vorliegenden Bedingungen der Zusatz von 1 ml Chloraminlösung am günstigsten. Ein höherer Zusatz greift den Farbstoff bereits an. Der Gang der Kurve zeigt deutlich die Notwendigkeit der exakten Abmessung der zugesetzten Reagensmenge, wenn genaue Ergebnisse erzielt werden sollen.

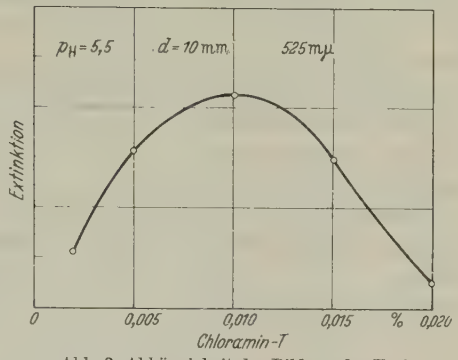


Abb. 3. Abhängigkeit der Bildung des Eosins von der Chloraminkonzentration

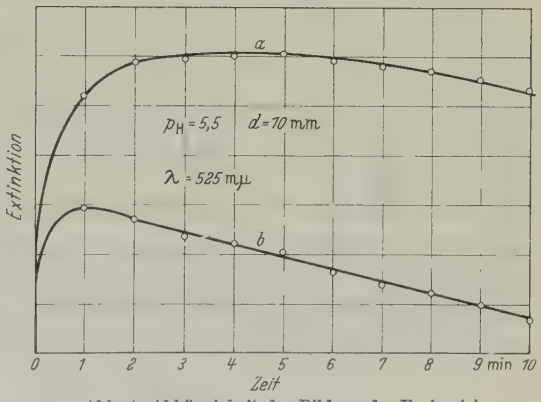


Abb. 4. Abhängigkeit der Bildung des Eosins (a) und der Extinktion des chlorierten Fluoresceins (b) von der Reaktionsdauer

3. Einfluß der Reaktionsdauer

Bei diesen Versuchen wurde in der Vorschrift lediglich die Reaktionsdauer von 10 sec bis 10 min variiert. Als Puffer wurde wieder ein Acetatpuffer von p_H 5,5 verwendet. Die Abb. 4 veranschaulicht den Einfluß der Einwirkungszeit sowohl auf das bromierte Fluorescein (a) als auch auf das Fluorescein (b) selbst. Das Extinktionsmaximum wird beim Eosin nach 2 min erreicht, bleibt dann nahezu konstant, um nach der 6. Minute wieder langsam abzunehmen. Die von den genannten Autoren[4,6] angegebene Reaktionsdauer von 1 min liegt auf dem stark ansteigenden Ast der Kurve in Abb. 4, so daß bereits geringe Ungenauigkeiten in der Zeitmessung zu erheblichen Extinktionsänderungen führen.

Ergebnisse

Diese Untersuchungsergebnisse zeigen, daß bei der objektiven photometrischen Brombestimmung nach der Fluoresceinmethode genaue und reproduzierbare Werte nur dann erzielt werden können, wenn man folgende Bedingungen exakt einhält:

1. Auffüllen der Probelösung auf ein stets gleiches Volumen, damit die zugesetzten Reagentien in gleichen Konzentrationen einwirken.
2. Exakte Abmessung der Fluorescein- und Chloraminmengen.
3. Genaue Pufferung bei p_H 5,5.
4. Genaue Einhaltung der Reaktionsdauer.
5. Gleichmäßiges Rühren oder Schütteln der Probe während der Reaktion.
6. Messung der Extinktion bei definierter Wellenlänge.

Arbeitsvorschrift

Die neutrale bis schwachsaure, farblose Probelösung wird in einem 10 ml-Meßkölbchen mit Schliffstopfen mit bidestilliertem Wasser auf etwa 5 ml verdünnt, hierauf mit 1 ml Acetatpuffer von p_H 5,5 und 1 ml Fluoresceinlösung versetzt, verschlossen und umgeschüttelt. Unter genauer Zeitmessung wird nun 1 ml Chloraminlösung 3 min lang unter gleichmäßigem Schütteln einwirken gelassen, die Reaktion wird nach Ablauf dieser Zeit mit 0,1 ml NaOH-Lösung durch Umschütteln beendet.

Man füllt nun mit bidestilliertem Wasser zur Marke auf. Daneben bereitet man sich eine Vergleichslösung von 2 ml NaCl-Lösung, die man auf 5 ml verdünnt und wie oben behandelt, gegen die die Extinktion der Probelösung bei 525 mμ in 20 mm-Zellen gemessen wird.

Die Eichkurve stellt man mit abgestuften Brommengen von 0—20 Mikrogramm (mit einer Membranbürette aus 0,01%iger Bromidlösung) auf, die man zu 2 ml NaCl-Lösung zusetzt und auf gleiche Weise behandelt, wie oben beschrieben. Die Extinktion mißt man in 20-mm-Zellen bei 525 mμ.

Die Bestimmung wird durch vorhandenes Jod infolge Bildung des ähnlich gefärbten Tetrajodfluoresceins gestört.

Zusammenfassung

Bei der objektiven photometrischen Brombestimmung mit der Fluoresceinmethode ist zur Erzielung genauer und reproduzierbarer Ergebnisse eine Reihe von Bedingungen genauestens einzuhalten. Die Bildung des Tetrabromfluoresceins ist außerordentlich p_H-abhängig. Ferner beeinflussen die Chloraminmenge und die Reaktionsdauer die Bildung des Farbstoffes so stark, daß zur Reagensabmessung Ausblaspipetten sowie genaues Einhalten der Zeit notwendig sind. Die Absorptionskurven von Fluorescein und Eosin liegen nahe beieinander, so daß die Extinktion des Reagensüberschusses mit in die Messung geht. Die Messung erfolgt bei 525 mμ in 20 mm-Küvetten.

Literatur

[1] Baubigny, H.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **125**, 654 (1897); vgl. diese Z. **50**, 712 (1911). — [2] Gorbach, G.: Mikrochemie **31**, 109 (1944); — [3] Hahn, F. L.: C. R. Acad. Sci.

(Paris) **197**, 245 (1933); vgl. diese Z. **97**, 209 (1934). — [4] Hardwick, P. J.: Analyst (London) **67**, 223 (1942). — [5] Lorenz, R., E. Grau und E. Bergheimer: Z. anorg. allg. Chem. **136**, 90 (1924); vgl. diese Z. **65**, 418 (1924/25). — [6] Ucko, H.: Biochemic. J. **30**, 992 (1936). — [7] Zondek, H., u. A. Bier: Biochem. Z. **241**, 491 (1931). — [8] Zondek, H., u. A. Bier: Klin. Wschr. **11**, 633 (1932).

Privatdozent Dr.-Ing. Franz A. Pohl, AEG-Laboratorium Belecke, Belecke/Möhne

---

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

Studie zur photometrischen Bestimmung des Niobs als Peroxyverbindung*

Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XVI

Von

Harald Schäfer und Friedrich Schulte

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. September 1955)

Niob(V) gibt in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxyd eine gelbe Färbung, während Tantal(V) unter diesen Bedingungen nur im Ultravioletten absorbiert. Klinger u. Koch[11,12] gründeten hierauf eine Methode zur photometrischen Bestimmung des Niobs. Das Verfahren wurde von Palilla, Adler u. Hiskey[15] weiter entwickelt. Sie bestimmten die Extinktion im Maximum der Niobabsorption (365 mμ) und im Maximum der Tantalabsorption (285 mμ) und ermittelten den Gehalt an beiden Elementen wegen der Überlagerung der Absorptionskurven nach Art der „Indirekten Analyse". Langmyhr[13] hat ähnlich gearbeitet.

Seit der Untersuchung des Problems durch Klinger u. Koch ist die Situation günstiger geworden. Das besonders störende Titan kann durch Chlorierung leicht vom Niob und Tantal abgetrennt werden, auch stehen bessere Photometer zur Verfügung. Wegen der Bedeutung für die Niob-Tantal-Analyse haben wir diese Methode unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Palilla, Adler u. Hiskey näher studiert.

A. Die benutzten Substanzen

Nb_2O_5-Präparat I. $NbCl_5$ (das noch $\sim$ 2% $TaCl_5$ enthielt) wurde mit Nb-Blech zu $NbCl_4$ umgesetzt. Dieses wurde dann neben einem großen $NbCl_5$-Druck sublimiert[20]. Das so gewonnene, weitgehend Ta-freie $NbCl_4$ wurde mit $H_2O + HNO_3$ abgedampft und bei 900° C zu Nb_2O_5 geglüht:

Ta_2O_5-Gehalt $< 0{,}1\%$; TiO_2-Gehalt $< 0{,}01\%$; WO_3-Gehalt $< 0{,}05\%$.

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

*Nb_2O_5-Präparat II**. 6 g Niob(V)-oxyd mit 1,5% Ta_2O_5 wurden mit $SOCl_2$ in Pentachlorid umgewandelt. Das im Vakuum sublimierte Chlorid wurde in 2 n Salzsäure gebracht und die Erdsäure durch Kochen mit SO_2 gefällt. Diese Erdsäure wurde mit 2 n Salzsäure + Oxalsäure 6 Std bei 60° C ausgelaugt (ungefähres Gewichtsverhältnis bei der Auslaugung $\Sigma M_2O_5 : H_2C_2O_4 \cdot H_2O : 2$ n HCl = 1:2 :40). Dabei blieb Ta bevorzugt im Rückstand[19]. Das Filtrat wurde eingedampft und geglüht und gab 3 g Oxyd. Mit diesem Oxyd wurde der gesamte Arbeitsgang noch 3mal wiederholt:

6 g		3 g		1,7 g		1,2 g		0,7 g
Ausgangssubstanz	→	Filtrat 1	→	Filtrat 2	→	Filtrat 3	→	Filtrat 4
↓		↓		↓		↓		
Rückstand 1		Rückstand 2		Rückstand 3		Rückstand 4		

Das schließlich gewonnene Nb_2O_5 (0,7 g) wurde mit CCl_4 in $NbCl_5$ verwandelt, das sublimiert wurde. Das Chlorid lieferte beim Abdampfen mit CH_3OH und Glühen (900° C) reines Nb_2O_5.

Ta_2O_5-Gehalt $\ll$ 0,1 %
TiO_2-Gehalt $\ll$ 0,01%
WO_3-Gehalt $\ll$ 0,05%

Ta_2O_5. Ta wurde mit Cl_2 zu $TaCl_5$ umgesetzt. Das sublimierte $TaCl_5$ wurde zur Abtrennung geringer Verunreinigungen (Nb, W, Fe) mit Mg-Pulver im Einschlußrohr auf 400° C erhitzt. Danach wurde das weiße $TaCl_5$ 2mal im Vakuum sublimiert und schließlich durch Abdampfen mit CH_3OH und Glühen (900° C) in Ta_2O_5 übergeführt:

Nb_2O_5-Gehalt $\ll$ 0,1 %
TiO_2-Gehalt $\ll$ 0,01%
WO_3-Gehalt $\ll$ 0,05%
Fe_2O_3-Gehalt $\ll$ 0,01%.

Außerdem wurden folgende Handelspräparate verwendet:

TiO_2, rein, wasserfrei. *Fe_2O_3*, p. a., wasserfrei. *WO_3* wurde als $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ eingeführt. Der durch Analyse ermittelte WO_3-Gehalt entsprach der Formel.

Schwefelsäure, konzentriert, p. a. Merck. Wegen der Bedeutung der Schwefelsäurekonzentration für die Farbtiefe der Lösungen wurde die Schwefelsäure analysiert. 7 verschiedene Lieferungen erbrachten 96,6; 96,6; 96,5; 96,5; 96,1; 95,8; 96,3 Gew-% H_2SO_4. Außerdem wurden durch Zusatz von Wasser oder Oleum auch andere Konzentrationen hergestellt und analysiert.

Analysenverfahren für Schwefelsäure: $\sim$ 5 ml konzentrierte H_2SO_4 wurden im Wägeglas gewogen und im Meßkolben auf 500 ml gelöst. Davon wurden 25 ml in einer Platinschale mit frisch bereiteter $\sim$ 0,4 n NaOH-Lösung gegen Dimethylgelb sehr genau neutralisiert. Dann wurde eingedampft, bei 650—700° C im elektrischen Ofen geglüht und als Na_2SO_4 gewogen. Vollpipette und Meßkolben waren durch Auswägen mit Wasser besonders geeicht worden. Analysengenauigkeit $\pm$ 0,1%.

Wasserstoffperoxyd p. a. Merck, 30%ig. Bei späteren Versuchen war dann der Gehalt auf 26 Gew-% H_2O_2 abgesunken, wie die Analyse ergab.

B. Aufschluß der Oxyde, Herstellung der Lösungen

In Anlehnung an Palilla u. Mitarb.[15] verfuhren wir wie folgt: Die Substanz (10—100 mg; Nb_2O_5, Ta_2O_5, TiO_2, $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$) wurde im Platintiegel mit der 20fachen Gewichtsmenge $K_2S_2O_7$ bis zur klaren Schmelze erhitzt (Dauer 2—5 min).

* Dieses Präparat stellte Frl. Dr. Ch. Pietruck her.

Die Hauptmenge der abgeschreckten Schmelze wurde in ein Becherglas gebracht. Der Rest wurde mit kleinen Mengen heißer, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zur Hauptmenge gegeben. Das Becherglas enthielt dann etwa 30 ml konzentrierte H_2SO_4 und noch ungelösten Schmelzkuchen. Man erhitzte bis zur klaren Lösung (Dauer 5—10 min) und füllte nach dem Erkalten im 100 ml-Meßkolben mit konzentrierter Schwefelsäure zur Marke auf: *Stammlösung.*

Für die Messung wurden 10 ml der Stammlösung im 100 ml-Meßkolben mit konzentrierter H_2SO_4 auf etwa 90 ml gebracht. Danach gab man H_2O_2 hinzu und füllte mit konzentrierter H_2SO_4 zur Marke auf: *Meßlösung.*

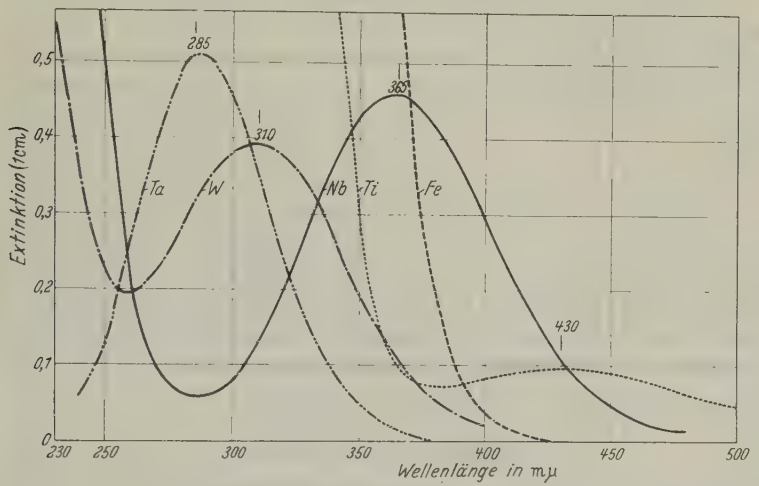


Abb. 1. Absorptionskurven. Nb, Ta, Ti, W, Fe in H_2O_2- H_2SO_4-Lösungen

Metallgehalte der gemessenen Lösungen:

7,18 mg Nb_2O_5/100 ml = $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ g-At. Nb/l
12,15 mg Ta_2O_5/100 ml = $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ g-At. Ta/l
16,6 mg TiO_2/100 ml = $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ g-At. Ti/l
19,7 mg WO_3/100 ml = $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ g-At. W/l
15,2 mg Fe_2O_3/100 ml = $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ g-At. Fe^{III}/l

Herstellung der Lösungen vgl. Text. Schichtdicke stets 1 cm; Quarzküvetten

Nach Aufschluß von Eisenoxyd war der in der beschriebenen Weise hergestellte Schmelzkuchen in *konzentrierter* H_2SO_4 nicht auflösbar. Man löste in 20 ml H_2O und verdünnte dann weiter mit konzentrierter H_2SO_4. Die zur Photometrierung verwendete Meßlösung war daher im Abschnitt C nicht 96,6%ig, sondern nur $\sim$ 95,5 gew-%ig an H_2SO_4.

Wegen der Viscosität der Schwefelsäure wurden Pipette und Meßkolben besonders mit konzentrierter Schwefelsäure geeicht: Als Eichmaß diente eine 10 ml-Pipette, für die vor dem Abstreichen eine Wartezeit von 5 min festgesetzt wurde. Auf diese Weise wurde die Pipette 10mal in den Meßkolben entleert, der dann mit einer entsprechenden Marke versehen wurde. So war sicher gestellt, daß sich das Pipettenvolumen zum Meßkolbenvolumen beim Abmessen von konzentrierter Schwefelsäure wie 1:10 verhielt.

C. Absorptionskurven

Mit dem Spektralphotometer M4 Q (Zeiss) wurden Absorptionskurven aufgenommen (Abb. 1).

Meßlösungen: Aufschluß und Verdünnung entsprechen Abschnitt B. Die Lösungen mit Nb, Ta, W, Ti waren an H_2SO_4 96,6%ig, die Fe^{III}-Lösung 95,5%ig. Die gemessenen Lösungen enthielten 0,4 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd in 100 ml.

Vergleichslösung: 90 ml 96,6%ige Schwefelsäure + 0,4 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd wurden mit 96,6%iger Schwefelsäure auf 100 ml gebracht.

Für Niob, Tantal und Titan wurden absichtlich die gleichen Metallkonzentrationen gewählt, wie bei Palilla u. Mitarb.[15]. Tatsächlich decken sich die beiderseitigen Kurven für die Niob- und Tantal-Wasserstoffperoxyd-Lösungen weitgehend. Dagegen ist die Extinktion bei unserer Ti-H_2O_2-Lösung viel niedriger. Dies ist vor allem auf unsere geringere H_2O_2-Menge (0,4 ml, statt 1,0 ml) zurückzuführen (vgl. Abschnitt D 3). Die Abb. 1 (S. 75) zeigt außerdem eine Absorptionskurve für das Wolfram und vor allem die starke Störung aller Messungen durch Eisengehalte*.

Auf Grund dieser Absorptionskurven wurde das Niob — wie bei Palilla u. Mitarb. — bei 365 mμ photometriert. Auch die Störung durch Begleitelemente [Ta, Ti, W, Fe^{III}] wurde bei dieser Wellenlänge geprüft. Für die Messungen bei 365 mμ diente das Zeiss-Photometer Elko II (Kondensor II mit erhöhter UV-Durchlässigkeit) mit Quecksilberlicht und dem Filter S 38 E, das nur die Quecksilberlinien bei 365,0 und 366,3 mμ durchläßt. Auf diese Anordnung beziehen sich die mit E (365 mμ) bezeichneten Meßwerte in den folgenden Abschnitten.

D. Variation der H_2O_2-Menge

1. Die Zusammensetzung der photometrierten Niob-Peroxy-Verbindung

Um etwas über die Zusammensetzung der gelben Nb-H_2O_2-Verbindung zu erfahren, wurde das Nb/H_2O_2-Verhältnis nach der Methode von Job[10] systematisch variiert**.

Nb-Stammlösung: 132,9 mg Nb_2O_5 wurden mit 2,7 g $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen und mit konzentrierter H_2SO_4 auf 100 ml gelöst. Diese Lösung ist an Niob 0,0100 molar.

H_2O_2: 0,100 molare Lösung; eingestellt durch Titration mit $KMnO_4$.

Zusammensetzung der photometrierten Lösungen. In 100 ml-Meßkolben wurden ~50 ml konzentrierte Schwefelsäure mit abgemessenen Mengen (0—10,0 ml) Nb-Stammlösung und danach mit 0,1 m H_2O_2 (1,00—0 ml) und H_2O (0—1,00 ml) versetzt. Schließlich wurde mit konzentrierter H_2SO_4 auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösungen wurden nach ~4stündigem und nach 28stündigem Stehen photometriert. (Küvetten mit 5 cm Dicke; konzentrierte Schwefelsäure als Vergleichslösung.) Beide Messungen stimmten praktisch überein; der Gleichgewichtszustand hatte sich eingestellt. Die Abb. 2 bringt die Extinktion (bezogen auf 1 cm Dicke)

* Nach Palilla u. Mitarb.[15] ist der H_2O_2-Gehalt der Fe^{III}-Lösung für die Absorptionskurve ohne Bedeutung. Es liegt also nicht etwa ein Eisen-Peroxy-Komplex vor.

** Bei diesen Messungen hat uns Frl. M. Hüesker unterstützt.

über der Zusammensetzung der Mischungen. Aus dem symmetrischen Verlauf der Kurve geht hervor, daß die gemessene Extinktion einer Verbindung entspricht, bei deren Bildung Nb und H_2O_2 im Verhältnis 1:1 reagieren. Drückt man die Stabilität der Verbindung durch die Gleichgewichtskonstante aus

$$K = \frac{[\text{Verbindung}]}{[\text{Nb}] \cdot [H_2O_2]},$$

so entspricht der gemessene Kurvenzug dem Wert $K = 4 \cdot 10^3$.

Wäre die Verbindungsbildung vollständig, so würde die Extinktion den in die Abb. 2 eingetragenen Geraden entsprechen.

Die Ausdrücke [Nb] und $[H_2O_2]$ enthalten keine Aussage über den Zustand, in dem diese Stoffe in konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel vorhanden sind. Das nicht an Nb gebundene Peroxyd liegt in der Hauptsache als H_2SO_5 vor[22]. Über den Zustand des gelösten Niobs vgl. Abschnitt F.

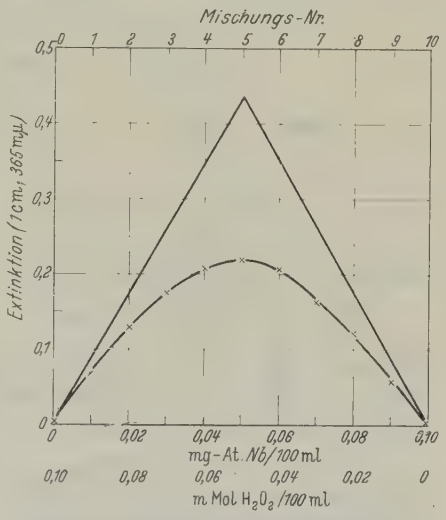


Abb. 2. Variation des Verhältnisses Nb: H_2O_2

Die Durchlässigkeitskurve der Mischung 5, die zwischen 250 und 450 mμ gemessen wurde, besitzt Maximum und Minimum bei der gleichen Wellenlänge wie die Nb-H_2O_2-Kurve auf Abb. 1. Außerdem ergibt sich die Extinktion zwischen 250 und 450 mμ additiv aus der Extinktion der Nb-H_2O_2-Verbindung (Abb. 1) und der gesondert gemessenen Extinktion der H_2O_2-freien Nioblösung (in konzentrierter H_2SO_4)*. Das bedeutet, daß bei Verwendung von wenig H_2O_2 (Abb. 2) die gleiche Verbindung entsteht, wie mit mehr H_2O_2 (Abb. 1).

Es verdient Beachtung, daß Melikoff u. Pissarjewsky[14] und auch Sieverts u. Müller[23] eine gelbe Peroxyverbindung $HNbO_4 \cdot x\,H_2O$ isolieren konnten, also eine Verbindung mit der gleichen Oxydationsstufe, wie sie oben in den gelben Lösungen nachgewiesen wurde.

2. Die für die Nb-Bestimmung notwendige H_2O_2-Menge

15,2 mg Nb_2O_5, gelöst in konzentrierter H_2SO_4, wurden mit steigenden Mengen 30 gew-%igen Wasserstoffperoxyds vermischt und mit konzentrierter H_2SO_4 auf 100 ml aufgefüllt. Die Messung ergab, daß die

* Die Extinktion der H_2O_2-freien Nb-Lösungen steigt unter 300 mμ an.

Extinktion bei kleinen H_2O_2-Zugaben stark ansteigt und bereits ab 0,1 ml H_2O_2 (30%)/100 ml Mischung praktisch konstant bleibt (beobachtet bis 2 ml H_2O_2 [30%] in 100 ml Mischung); vgl. Abb. 3.

Mit der unter D1 ermittelten Gleichgewichtskonstanten berechnet man, daß bei einem Zusatz von 0,3 ml H_2O_2 (30%)/100 ml Mischung bereits 99% des Niobs in Form der gelben Verbindung gelöst vorliegen. Bei den späteren Niob-Messungen wurden regelmäßig 0,4 ml H_2O_2 (30%)/100 ml Mischung verwendet.

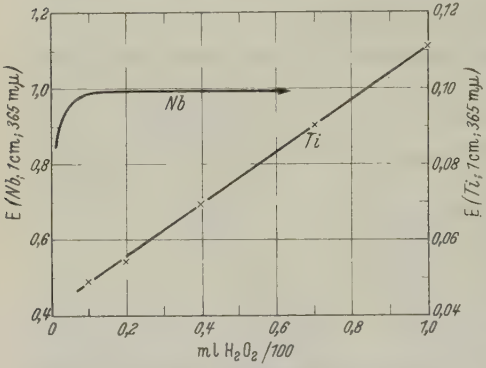


Abb. 3. 15 mg TiO_2 bzw. 15,2 mg Nb_2O_5 in 100 ml konz. Schwefelsäure
Variation des H_2O_2-Gehalts der Lösung

3. Einfluß der H_2O_2-Menge auf die Extinktion von Titan-Schwefelsäure-Lösungen

Die Extinktion von Titan-Wasserstoffperoxyd-Lösungen ist zwar in konzentrierter Schwefelsäure viel geringer als in schwächer sauren Lösungen (Klinger u. Koch[11, 12]). Trotzdem stört Ti die photometrische Niobbestimmung bei 365 mμ noch erheblich (vgl. Abb. 1, S. 75). Aus diesem Grunde wurde noch der Einfluß der H_2O_2-Menge auf die Extinktion von Titan-Schwefelsäure-Lösungen geprüft.

Ti-Stammlösung: 150,6 mg TiO_2 wurden mit 3 g $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen und in 97,95 gew-%iger Schwefelsäure auf 100 ml gelöst.

Meßlösungen: 10,0 ml Ti-Stammlösung wurden mit 97,95%iger Schwefelsäure verdünnt, mit 1,7 ml [H_2O_2 (26%) + H_2O]* versetzt und mit 97,95%iger H_2SO_4 auf 100 ml gebracht. Die Schwefelsäure-Endkonzentration betrug dann 97 Gew-%.

Vergleichslösung. 1 ml H_2O + 0,7 ml H_2O_2 (26%) wurde mit 97,95 gew-%iger H_2SO_4 auf 100 ml gebracht.

Die graphische Darstellung (Abb. 3) bezieht sich auf eine Schichtdicke von 1 cm, während die Photometrierung mit 5-cm-Küvetten vorgenommen wurde.

Die *Ergebnisse* bringt die Abb. 3. Man erkennt, daß die Niob-Peroxy-Verbindung (in konzentrierter Schwefelsäure) viel stabiler ist, als die Titanverbindung. Die Extinktion der Titanlösung steigt linear mit der zugefügten H_2O_2-Menge (vgl. Abschnitt F).

Palilla u. Mitarb.[15] verwendeten 1 ml H_2O_2 (30%) auf 100 ml. Wir ziehen 0,4 ml H_2O_2/100 vor, weil diese H_2O_2-Konzentration für die Niobbestimmung schon reichlich ist, ihre weitere Erhöhung aber lediglich die Störung durch Titan vergrößert (s. Abb. 3).

* x ml H_2O_2 + (1,7—x) ml H_2O.

E. Bedeutung der Schwefelsäurekonzentration

Aus den Untersuchungen von KLINGER u. KOCH[11, 12] ging bereits hervor, daß die Niob-Wasserstoffperoxyd-Reaktion mit steigender Schwefelsäurekonzentration zunimmt, daß die entsprechende Titanreaktion dagegen geschwächt wird.

Die Tab. II bei PALILLA u. Mitarb.[15] läßt weiter erkennen, daß sich bei Änderung der Schwefelsäurekonzentration nicht nur die Höhe des Absorptionsmaximums ändert, sondern auch seine Lage auf der Wellenlängenskala. Diese Verschiebung des Maximums ist allerdings im benutzten Konzentrationsgebiet gering.

Die eigenen Messungen galten der praktischen Frage, in welchen Grenzen die Konzentration der Schwefelsäure bei der Niobbestimmung schwanken darf, ohne daß unzulässige Analysenfehler entstehen. Außerdem wurde das Verhalten von Begleitelementen geprüft.

Das eingewogene Oxyd wurde mit der 20fachen Menge $K_2S_2O_7$ geschmolzen und in Schwefelsäure auf 100 ml gelöst. Von dieser Stammlösung wurden 10,00 ml mit 0,4 ml H_2O_2 (26%) versetzt und mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf 100,0 ml aufgefüllt. Die am Ende vorliegende Schwefelsäurekonzentration und die bei 365 mμ gemessene, auf eine Dicke von 1 cm bezogene Extinktion findet man auf der Abb. 4. Die Meßwerte der Nioblösungen sind außerdem in der Tab. 1 zusammengestellt.

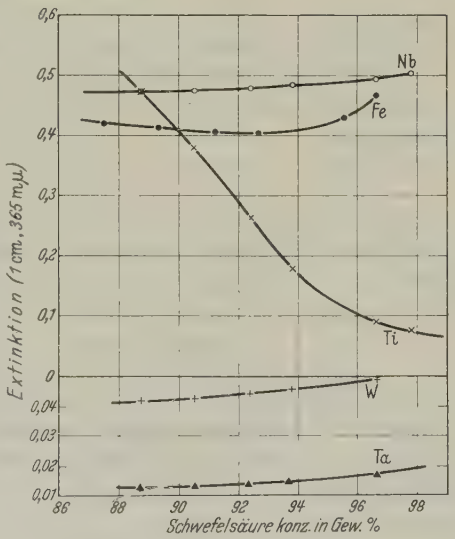


Abb. 4. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration. Neben 0,4 ml H_2O_2-Lsg. (26%) enthielten die Mischungen in 100 ml eines der folgenden Oxyde: 7,51 mg Nb_2O_5; 11,90 mg Ta_2O_5; 15,00 mg TiO_2; 9,81 mg WO_3; 14,43 mg Fe_2O_3. Die Ergebnisse mit W und Ta sind in größerem Maßstab dargestellt

Tabelle 1. *Extinktion von Nioblösungen in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration. 7,51* mg *Nb_2O_5 und 0,4 ml H_2O_2 (26%) in 100 ml*

Konz. der Schwefelsäure in Gew-%	88,7	90,5	92,4	93,8	96,6	97,8
E (1 cm, 365 mμ)	0,473	0,476	0,480	0,486	0,494	0,506

Liegt die Konzentration der Schwefelsäure verschiedener Lieferungen wie im Abschnitt A zwischen 95,8 und 96,6%, so entspricht das beim gleichen *Niob*gehalt einem Unterschied der *E*-Werte von ~0,6%. Auch

beim Wolfram und beim Tantal ist der Einfluß der Säurekonzentration gering (Abb. 4). Dagegen wird die Bildung der Titan-Peroxy-Verbindung durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration bedeutend zurückgedrängt[11, 12] (vgl. Abschnitt F).

F. Deutung des Verhaltens von Titan und Niob in Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd-Lösungen

In 0,1—1 m sauren Titan-Wasserstoffperoxyd-Lösungen wird die Gelbfärbung nach Gastinger[3] durch die Bildung des Peroxytitanyl-Ions TiO_2^{2+} verursacht. Zu dieser Auffassung gelangte auch Jahr[9]. Dabei ist die Extinktion unabhängig von der Säurekonzentration und von der Säureart (H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_4$). Maßgebend ist das Gleichgewicht

$$TiO^{2+} + H_2O_2 = TiO_2^{2+} + H_2O.$$

In hinreichend sauren Niob(V)-Lösungen liegt das NbO^{3+}-Ion vor[4]. Die gelbe Niob-Peroxyverbindung entsteht nach Abschnitt D 1 durch Reaktion von Niob mit H_2O_2 im Verhältnis 1:1. Man kann vermuten, daß es sich hierbei um das Ion NbO_2^{3+} handelt:

$$NbO^{3+} + H_2O_2 = NbO_2^{3+} + H_2O.$$

Sowohl die Bildung von TiO_2^{2+} als auch die von NbO_2^{3+} wird nach den genannten Gleichungen durch Herabsetzung der Wasserkonzentration gefördert. Im Falle des Titans wird dieser Vorgang jedoch bei *hohen* Schwefelsäurekonzentrationen durch eine Säure-Base-Reaktion überlagert:

$$TiO^{2+} + H_2SO_4 = Ti^{4+} + H_2O + SO_4^{2-},$$

wobei das Ti^{4+} vermutlich als Sulfatokomplex vorliegen wird. Hierdurch wird die TiO^{2+}-Konzentration und somit auch die Konzentration der farbigen TiO_2^{2+}-Ionen herabgesetzt (Abb. 4). Der *lineare* Anstieg der Extinktion mit der H_2O_2-Konzentration (Abb. 3, S. 78) läßt weiter den Schluß zu, daß die *Hauptmenge* des Titans in diesen konzentriert schwefelsauren Lösungen im „freien Zustande", d. h. nicht als Peroxy-Verbindung, vorhanden ist.

Die höher geladenen Ionen NbO^{3+} und NbO_2^{3+} sind verständlicherweise weniger basisch als TiO^{2+} und TiO_2^{2+} und daher auch in konzentrierter Schwefelsäure noch beständig.

Das Ergebnis präparativer Versuche steht im Einklang mit dieser Vorstellung: Hayek u. Mitarb.[5, 6] konnten aus SO_2Cl_2 als Lösungsmittel das *neutrale* Sulfat des Titans, $Ti(SO_4)_2$, aber nur ein *basisches* Sulfat des Niobs, $Nb_2O(SO_4)_4$, isolieren*.

* Über das $Ti(SO_4)_2$ vgl. auch bei R. Appel[1].

Die vorstehende Deutung ist einleuchtend. Es muß aber betont werden, daß die Verhältnisse wegen der H_2SO_5-Bildung aus H_2SO_4 und H_2O_2 in Wirklichkeit komplizierter sind.

G. Die Eichgerade für Niob

Die reinen Nb_2O_5-Präparate I und II wurden nach Abschnitt B mit $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen und in 96,5%iger Schwefelsäure auf 100,0 ml gelöst (Stammlösung). 10,00 ml hiervon wurden mit ~50 ml 96,5%iger Schwefelsäure und 0,4 ml Wasserstoffperoxyd (26%ig) versetzt und dann mit der gleichen Schwefelsäure auf 100,0 ml gebracht. Die Extinktion dieser Lösungen wurde wie üblich gemessen. Vergleichslösung: 0,4 ml H_2O_2 (26%ig) mit 96,5%iger H_2SO_4 auf 100 ml aufgefüllt. Die Meßwerte findet man in Tab. 2 und auf Abb. 5.

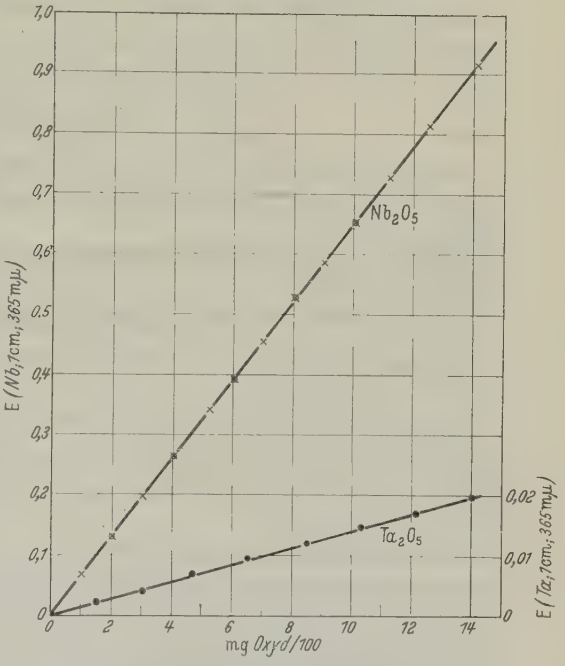


Abb. 5. Eichgeraden für Niob und Tantal.
× Nb_2O_5-Präp. I ⊗ Nb_2O_5-Präp. II

Die Ergebnisse zeigen, daß das Beersche Gesetz erfüllt ist. Für die Eichgerade gilt

$$\text{mg } Nb_2O_5 = 15{,}37 \cdot E \quad (1\text{ cm}, 365\ m\mu).$$

Die beiden Nb_2O_5-Präparate lieferten übereinstimmende Werte (vgl. auch Abb. 5).

Zur *Bildungsgeschwindigkeit* und *Beständigkeit* der Niob-Peroxy-Verbindung ist folgendes zu bemerken:

Bei sehr kleinen H_2O_2-Gehalten (z. B. < 0,05 ml H_2O_2 (30%) auf 100) dauert es einige Minuten, bis die Gelbfärbung ihre endgültige Intensität erreicht

Tabelle 2. *Extinktion in Abhängigkeit vom Niobgehalt*

mg Nb_2O_5 in 100 ml	1,00	2,00	3,02	4,06	5,25	6,02	7,01	8,05	9,01	10,00	11,20	12,50	14,12
E (1 cm, 365 mμ)	0,067	0,130	0,196	0,264	0,340	0,390	0,455	0,529	0,587	0,653	0,728	0,814	0,916
Nb_2O_5-Präparat	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	I	I
$\frac{\text{mg } Nb_2O_5}{E}$	(14,93)	15,38	15,41	15,38	15,44	15,44	15,41	15,22	15,35	15,31	15,38	15,36	15,41

hat. Mit größeren H_2O_2-Gehalten (z. B. 0,4 ml H_2O_2/100) stellt sich der Endzustand noch schneller ein; es wird kein deutlicher Zeiteffekt mehr beobachtet. Die Extinktion bleibt dann über Tage konstant (vgl. auch [15]).

Bei der Photometrierung ist darauf zu achten, daß in der Lösung keine Bläschen oder Schlieren vorhanden sind.

H. Der störende Einfluß der Niob-Begleitelemente Fe, W, Ti und Ta

Für die Extinktion von Lösungen mit Fe, W, Ti gelten unter den Bedingungen der Niobbestimmung die folgenden Beziehungen, wie orientierende Versuche gezeigt haben:

$$\text{mg } Fe_2O_3 = 30 \cdot E\ (1\text{ cm}, 365\ \text{m}\mu),$$
$$\text{mg } WO_3 = 190 \cdot E\ (1\text{ cm}, 365\ \text{m}\mu),$$
$$\text{mg } TiO_2 = 160 \cdot E\ (1\text{ cm}, 365\ \text{m}\mu).$$

Dabei sind die angegebenen Milligramm Oxyd neben 0,4 ml H_2O_2 ($\sim 30\%$) in 100 ml der photometrierten Lösung enthalten. Die verwendete Schwefelsäure war 96,6 gew-%ig.

Ferner gilt nach Abschnitt J für die Extinktion der Tantal-H_2O_2-Lösungen

$$\text{mg } Ta_2O_5 = 709 \cdot E\ (1\text{ cm}, 365\ \text{m}\mu).$$

Soll die gemessene Niobextinktion durch Begleitelemente um nicht mehr als 0,002 Einheiten (entsprechend 0,03 mg Nb_2O_5) erhöht werden, so dürfen in 100 ml der photometrierten Lösung nicht mehr

als 0,06 mg Fe_2O_3 (bei 10 mg Einwaage = 0,6% Fe_2O_3)
oder 0,38 mg WO_3 („ „ „ „ = 3,8% WO_3)
oder 0,32 mg TiO_2 („ „ „ „ = 3,2% TiO_2)
oder 1,4 mg Ta_2O_5 („ „ „ „ = 14 % Ta_2O_5)

enthalten sein. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so ist die Nb-Eichgerade aus Abschnitt G ohne weiteres anwendbar. Größere Gehalte an Fe, W, Ti sind durch Vortrennungen zu entfernen (Abschnitt K). In Gegenwart größerer Tantalgehalte arbeitet man nach Abschnitt J.

J. Niob und Tantal nebeneinander

Ein Verfahren zur Niobbestimmung muß besonders auf die Anwesenheit von Tantal Rücksicht nehmen.

Palilla, Adler u. Hiskey[15] bestimmen Niob und Tantal nebeneinander, indem sie sowohl im Maximum der Niobabsorption (365 mμ) als auch im Maximum der Tantalabsorption (285 mμ) messen. Da Ta bei 365 mμ merklich und Nb bei 285 mμ schon recht erheblich absorbiert (vgl. Abb. 1, S. 75), erfolgt die Auswertung nach Art der „Indirekten Analysen".

Die Summe $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ ist heute leicht rein isolierbar (Abschnitt K). Man kann daher auch einfacher lediglich das Niob photometrieren und das Tantal aus der Differenz erhalten. Dieses Verfahren wollen wir erörtern.

Die Extinktion der Tantal-Peroxy-Verbindung bei 365 mμ wurde zunächst ermittelt, da sie als (geringe) Korrektur eingeht. Dabei war die Arbeitsweise die gleiche wie im Abschnitt G, jedoch wurden bei der Photometrierung 5 cm-Küvetten verwendet (vgl. Tab. 3 und Abb. 5, S. 81). [Auf Abb. 5 hat E (Ta) den 10fachen Maßstab!]

Tabelle 3. *Extinktion in Abhängigkeit vom Tantalgehalt*

mg Ta_2O_5 in 100 ml . . .	1,50	3,04	4,69	6,52	8,50	10,33	12,15	14,00
E (1 cm, 365 mμ)	0,0021	0,0040	0,0069	0,0095	0,0119	0,0149	0,0170	0,0197

Die Ergebnisse liefern die Beziehung

$$\text{mg } Ta_2O_5 = 709 \cdot E \text{ (1 cm, 365 m}\mu\text{)}.$$

Sie dient lediglich zur Korrektur der Niobwerte, nicht aber zur direkten Tantalbestimmung.

Kombiniert man die Gleichungen für die Extinktion der Niob- und der Tantallösungen und bezeichnet man die in 100 ml der photometrierten Lösung enthaltene Analyseneinwaage (mg Nb_2O_5 + Ta_2O_5) mit G, so ergibt sich der Nb_2O_5-Gehalt in Gemischen von Nb_2O_5 + Ta_2O_5 aus der Beziehung

$$\text{mg } Nb_2O_5 = 15{,}71 \cdot E \text{ (1 cm, 365 m}\mu\text{)} - 0{,}0222\ G.$$

Modellanalysen mit Gemischen von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bestätigten die gute Genauigkeit ($\pm$ 0,5%) dieser Arbeitsweise.

K. Bemerkungen zur Abtrennung von Ti, Sn, W und Fe

Sollen die oben genannten Elemente von Niob und Tantal getrennt werden, so verwandelt man die Oxyde zunächst in die Chloride, z. B. indem man sie im Einschlußrohr mit Tetrachlorkohlenstoff auf 300° C erhitzt. Werden die Chloride danach sublimiert, so ist das Titan bereits als leichtflüchtiges $TiCl_4$ abgetrennt[2, 8, 16, 17, 18, 24]. Auch das Zinn, das das Niob oft begleitet, wird hierbei — als leichtflüchtiges $SnCl_4$ — vollständig entfernt.

Das *reine*, aus $NbCl_5$ und $TaCl_5$ bestehende Sublimat ist gelb. Es wird durch Eindampfen mit Wasser und Glühen (900° C) in die Pentoxyde verwandelt, die dann für die Photometrie verwendet werden.

Enthält das Sublimat noch störende Mengen an WCl_6 oder $FeCl_3$, so ist das bereits an seiner rötlichen bis rotbraunen Farbe erkennbar. Man bringt es dann in verdünnte Salzsäure ($\sim$ 0,2 n) und kocht nach SO_2-Zugabe zur Fällung der Erdsäuren. Nicht zu große Fe-Gehalte bleiben hierbei gelöst (vgl. ferner [7, 25]).

Zur Abtrennung von *Wolfram* schmelzt man die Oxyde mit KOH und fällt dann die Erdsäuren aus der alkalischen Lösung als Natriumsalze. Eine neue Untersuchung über diese Arbeitsweise und ihren Trenneffekt wurde bereits veröffentlicht[21].

L. Analysenbeispiele

Bei diesen Analysen wurde zum Teil mit der 10fachen Pentoxyd-Einwaage zuerst die Stammlösung nach Abschnitt B hergestellt und dann entsprechend verdünnt. In anderen Fällen arbeitete man direkt mit Einwaagen von $\sim$ 10 mg (Mikro-

waage) ohne Stammlösung nach folgender *Arbeitsvorschrift*: ~ 10 mg Oxyd (Nb_2O_5 + Ta_2O_5) werden mit der 20fachen Menge $K_2S_2O_7$ geschmolzen. Der Schmelzkuchen wird mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 benetzt und nochmals durchgeschmolzen, dann in konzentrierter H_2SO_4 gelöst und in den Meßkolben gespült, mit 0,4 ml etwa 30%iger H_2O_2-Lösung versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ml verdünnt. Die Lösung wird mit dem Elko II (Filter S 38 E, Hg-Licht) photometriert. Vergleichslösung: 0,4 ml etwa 30%ige H_2O_2-Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ml verdünnt. Die Berechnung des Nb_2O_5-Gehalts erfolgt nach Abschnitt G, bzw. J.

1. *Niobblech.* Das Metall wurde an der Luft zu Pentoxyd verbrannt. Davon gaben 7,09 mg/100 ml den Meßwert E (1 cm, 365 mμ) = 0,460, entsprechend 7,07 mg Nb_2O_5. Das Niobblech lieferte somit ein innerhalb der Meßgenauigkeit reines Nb_2O_5.

2. *Niobpentoxyd des Handels.* Einwaagen von etwa 500 mg wurden zur Abtrennung von Titan im Einschlußrohr mit CCl_4 chloriert[18]. Die über die sublimierten Pentachloride isolierte Summe Nb_2O_5 + Ta_2O_5 entsprach: 95,4; 95,3; 95,6%; Mittelwert = 95,4% der Einwaage. In neuen Einwaagen des isolierten Pentoxyds wurde der Niobgehalt photometrisch bestimmt:

Einwaage	14,46;	8,64;	7,89;	7,63 mg Oxyd/100
E (1 cm, 365 mμ)	0,915;	0,549 ;	0,502;	0,485
gefunden:	14,05;	8,43;	7,71;	7,45 mg Nb_2O_5
entspricht:	97,2;	97,6;	97,7;	97,6% Nb_2O_5.

Mittelwert: 97,5% Nb_2O_5 im isolierten Pentoxyd.

Das Ausgangspräparat enthält also
$97{,}5 \cdot 0{,}954 = 93{,}0\%$ Nb_2O_5 und $2{,}5 \cdot 0{,}954 = 2{,}4\%$ Ta_2O_5.

3. *Einwaagen der reinen Oxyde.* Nb_2O_5 und Ta_2O_5 wurden gemeinsam aufgeschlossen (Abschnitt B).

a) Gegeben: 2,50 mg Ta_2O_5 + 7,50 mg Nb_2O_5/100,
Gefunden: E (1 cm, 365 mμ) = 0,488, entsprechend 7,44 mg Nb_2O_5.

b) Gegeben: 7,50 mg Ta_2O_5 + 2,50 mg Nb_2O_5/100.
Gefunden: E (1 cm, 365 mμ) = 0,173, entsprechend 2,50 mg Nb_2O_5.

Literatur

[1] Appel, R.: Angew. Chem. **67**, 530 (1955); Vortragsreferat. — [2] Atkinson, R. H., J. Steigman u. C. F. Hiskey: Analyt. Chemistry **24**, 477 (1952); vgl. diese Z. **139**, 51 (1953). — [3] Gastinger, E.: Z. anorg. allg. Chem. **275**, 331 (1954). — [4] Grube, G.: u. H. L. Grube: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 771 (1938). — [5] Hayek, E., u. A. Engelbrecht: Mh. Chem. **80**, 640 (1949). — [6] Hayek, E., u. K. Hinterauer: Mh. Chem. **82**, 205 (1951). — [7] Hiskey, C. F., u. A. L. Batik: Analyt. Chemistry **25**, 823 (1953); vgl. diese Z. **144**, 374 (1955). — [8] Hiskey, C. F., L. Newman u. R. H. Atkinson: Analyt. Chemistry **24**, 1988 (1952); vgl. diese Z. **144**, 375 (1955). — [9] Jahr, K. F.: Naturforsch. Med. Dtschl. **25**, Anorg. Ch., Teil III, 172 (1948). — [10] Job, P.: Ann. Chim., [10] **9**, 113 (1928); C. R. Acad. France (Paris) **180**, 928 (1925). — [11] Klinger, P., u. W. Koch: Arch. Eisenhüttenwes. **13**, 127 (1939); vgl. diese Z. **126**, 269 (1943). — [12] Klinger, P., u. W. Koch: Techn. Mitt. Krupp; Forschungsber. **2**, 179 (1939); vgl. diese Z. **126**, 269 (1943). — [13] Langmyhr, F. J.: Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **13**, 164 (1953); durch Chem. Zbl. **1954**, 9824. — [14] Melikoff, P., u. L. Pissarjewsky: Z. anorg. allg. Chem. **20**, 340 (1899). — [15] Palilla, F. C., N. Adler u. C. F. Hiskey: Analyt. Chemistry **25**, 926 (1953); vgl. diese Z. **144**, 372 (1955). — [16] Schäfer, H.: Z. Naturforsch. **3b**, 376 (1948). — [17] Schäfer, H., L. Bayer u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **266**, 140 (1951). —

[18] Schäfer, H., u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 2 (1951). — [19] Schäfer, H., u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 106 (1951). — [20] Schäfer, H., u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **266**, 151 (1951). — [21] Schäfer, H., Ch. Pietruck u. U. Grözinger: diese Z. **141**, 24 (1954). — [22] Schulek, E., E. Pungor u. J. Trompler: Über die Systeme H_2O_2-H_2SO_4 und $H_2S_2O_8$-H_2SO_4. Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 429 (1954); vgl. diese Z. **147**, 66 (1955). — [23] Sieverts, A., u. E. L. Müller: Z. anorg. allg. Chem. **173**, 297, 307 (1928). — [24] Treadwell, W. D., H. Guyer, R. Hauser u. G. Bischofberger: Helv. chim. Acta **35**, 2248 (1952); vgl. diese Z. **144**, 375 (1955). — [25] Waterkamp, M.: Arch. Eisenhüttenwes. **20**, 5 (1949).

Prof. Dr. H. Schäfer, Münster (Westf.), Hindenburgplatz 55

Aus dem Anorganisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Aktiengesellschaft Leverkusen

Über die Untersuchung des Flußspats und über einen Vorschlag für die Aufstellung einer deutschen Standardmethode für die Flußspatanalyse*

Von

F. Specht

(Eingegangen am 31. August 1955)

Flußspat ist der Grundstoff zur Gewinnung von Flußsäure und somit zur Darstellung der zahlreichen anorganischen und organischen Fluoride. Es ist zu verstehen, daß die Zusammensetzung des Flußspats und der Gehalt an CaF_2 vom verfahrensmäßigen und vom kommerziellen Standpunkt her interessieren.

Die Zusammensetzung der einzelnen Spate ist je nach Herkunft sehr unterschiedlich und schwankt stark. Neben dem Hauptbestandteil CaF_2 können Quarz, $CaCO_3$, CaO, $MgCO_3$, MgO, selten geringe Mengen von Ca- und Mg-Silicaten, Fe_2O_3 und Al_2O_3 (gegebenenfalls deren Silicate), $CaSO_4$ und $BaSO_4$ in mehr oder weniger großen Mengen vorliegen. Nach der Gangart des abgebauten Flußspatlagers können auch Zink und Blei in Form der Sulfide oder des schwerlöslichen Sulfats als Verunreinigungen auftreten.

Es sind in der Literatur verschiedene Vorschläge zur Analyse des Flußspats zu finden, doch wurden diese teilweise sehr exakten Vorschriften in einzelnen Laboratorien auf Grund der Forderung nach möglichst schneller Lieferung des Analysenergebnisses derart modifiziert und vereinfacht, daß die hierbei erhaltenen Ergebnisse wohl für die Betriebskontrolle noch einen befriedigenden und orientierenden Wert haben; jedoch sind diese Betriebsverfahren als Analysenaustauschmethode zu verwerfen. Da die Forderung nach einer Standardmethode mehrfach

* Herrn Prof. Dr., Dr. h.c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

geäußert wurde, möge die am Schluß gegebene Vorschrift, vervollständigt durch einige kritische Betrachtungen und Hinweise auf mögliche Fehlerquellen bei der Flußspatanalyse, als ein Vorschlag zu einer Standardmethode für die Austauschanalysen von Flußspat angesehen werden.

Es soll zunächst auf verschiedene Fehlerquellen und deren Umgehung hingewiesen werden und eine Gegenüberstellung verschiedener Verfahren erfolgen.

Die bekanntesten Verfahren für die CaF_2-Analyse wurden von Bidtel[1] und von Gifford[4] vorgeschlagen. Bidtel fügte seiner Methode später[2] noch einige Verbesserungsvorschläge an, woraus sich die „modified Bidtel Method" ergab. Bei beiden Verfahren wird der Fluoridgehalt nicht direkt bestimmt, sondern bei Bidtel erfolgt dies aus der Gewichtszunahme, die sich, nach Entfernen der Kieselsäure mit Flußsäure, durch Abrauchen des CaF_2 mit Schwefelsäure ergibt. Bei Gifford wird — ebenfalls nach Fluorieren der Kieselsäure — mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und nach Lösen des gebildeten $CaSO_4$ das Calcium als Oxalat bzw. Oxyd bestimmt.

Vereinzelt werden noch Verfahren angewandt, die sich — mehr oder weniger geschickt modifiziert — an das Treadwellsche Verfahren des Sodaaufschlusses, der Kieselsäurefällung mit Ammoniumcarbonat und der Fluorbestimmung als CaF_2 anlehnen. Diese Verfahren, die vor allem durch großen Zeitaufwand gekennzeichnet sind, sollen in den folgenden Ausführungen nicht berücksichtigt werden. Das gleiche gilt für Verfahren, die sich entweder der Perchlorsäuredestillation zur Fluorbestimmung oder der PbClF-Fällungsmethode bedienen.

Eingangs wurde erwähnt, daß die Zusammensetzung des Flußspats recht verschieden sein kann, und daß auf die verschiedensten etwaigen Begleitstoffe Rücksicht genommen werden muß. Um Verunreinigungen wie Erdalkalioxyde, Carbonate und Calciumsulfat von $BaSO_4$, CaF_2 und SiO_2 zu trennen, bedienten sich Bidtel und Gifford des folgenden Kunstgriffes: Der feinstgepulverte Spat wird in der Wärme mit 10%iger Essigsäure behandelt und hierauf vom Unlöslichen abfiltriert. Hierbei gehen die Erdalkalioxyde, Carbonate und Calciumsulfat sowie ein Teil der Eisen- und Aluminiumverbindungen und der Sulfide in Lösung. In dem Filtrat des Essigsäureauszuges können nach Fällung von Eisen und Aluminium Calcium und Magnesium bestimmt werden. Die ermittelten Auswaagen werden auf die Carbonate ($CaCO_3$ und $MgCO_3$) berechnet, wobei darauf hingewiesen sei, daß diese berechneten Carbonatprozente nicht unbedingt den tatsächlichen Gehalten an Carbonaten entsprechen müssen, da das ermittelte Calcium bzw. Magnesium gleichwohl aus anderen löslichen Erdalkaliverbindungen herrühren kann. Es ist empfehlenswert, diese Ergebnisse mit dem Zusatz: „berechnet als Carbonat" zu versehen.

Die Methoden von Bidtel und Gifford gehen von der Voraussetzung aus, daß Silicate des Calciums und des Magnesiums im Flußspat nur in geringen Mengen vorliegen, und daß vielmehr die Kieselsäure als Quarz vorhanden ist. Denn Silicate des Calciums und des Magnesiums werden durch den Essigsäureauszug nicht berührt. Dies ist für die folgende Behandlung sehr wesentlich. Bei beiden Verfahren wird nämlich nach Behandlung mit Essigsäure in dem geglühten und gewogenen Rückstand die Kieselsäure mit Flußsäure verflüchtigt und der Gewichtsverlust wie üblich auf SiO_2 umgerechnet. Ist jedoch der Essigsäureauszug nicht vollständig gewesen, oder ist er ganz unterlassen worden, d. h. liegen außer CaF_2 noch wesentliche Beträge von anderen Calciumverbindungen (neben $BaSO_4$) vor, so führt die Behandlung mit Flußsäure zu falschen SiO_2-Zahlen, da das nicht an Fluor gebundene Calcium oder auch Magnesium durch Flußsäure in Fluoride umgewandelt wird: z. B. $CaO + 2\,HF = CaF_2 + H_2O$. Der Gewichtsverlust durch die Verflüchtigung der Kieselsäure ist partiell durch die Gewichtszunahme bei der Umwandlung von CaO in CaF_2 kompensiert worden. Das Gleiche gilt sinngemäß für die nun folgende CaF_2-Bestimmung nach Bidtel oder nach Gifford. Es wird in jedem Falle ein zu großer CaF_2-Gehalt vorgetäuscht werden, da nach den vorhergegangenen, analytisch nicht einwandfreien Operationen nicht an Fluor gebundenen Ca-Mengen vorliegen und mit bestimmt werden. Selbst bei einem hochprozentigen Flußspat ergeben sich wesentliche Verfälschungen der Gehalte.

Erfahrungen, die sich auch mit denen anderer Laboratorien decken, zeigen, daß die Bidtelsche Methode nur bei hochprozentigem Spat — über etwa 90% CaF_2 — anwendbar ist. Dies sei an folgendem Beispiel gezeigt. Es wurden zwei Rohflußspate nach dem Giffordschen und nach dem modifiziertem Bidtelschen Verfahren (die Giffordsche Vorschrift wurde im hiesigen Laboratorium wie weiter unten aufgeführt modifiziert) untersucht (Tab. 1).

Tabelle 1

Probe Nr. 1		Probe Nr. 2	
nach Gifford	nach Bidtel	nach Gifford	nach Bidtel
49,6% CaF_2	51,4% CaF_2	50,2% CaF_2	51,9% CaF_2
41,4% SiO_2	40,8% SiO_2	41,5% SiO_2	41,5% SiO_2
6,0% $BaSO_4$	6,0% $BaSO_4$	4,8% $BaSO_4$	4,4% $BaSO_4$
Δ CaF_2 = 1,8%		Δ CaF_2 = 1,7%	

Die Vermutung, daß die nach Bidtel gefundenen CaF_2-Werte zu hoch sind, erhält aus folgender Berechnung (Tab. 2, S. 88) ihre Bestätigung.

Bei beiden Proben beträgt die Differenz zwischen den tatsächlich ausgewogenen und den errechneten Mengen $BaSO_4$ etwa 10 mg ($\sim 1\%$), der CaF_2-Betrag ist also zu hoch. Es sind demnach außer CaF_2 weitere im Spat vorhandene Anteile durch Abrauchen mit Schwefelsäure wohl in Sulfat übergeführt aber durch das nachfolgende Glühen, das vorsichtig geschehen muß, nicht wieder vollständig zu Oxyden zersetzt worden. Das trifft bei größeren Eisen- und Aluminiumgehalten

(mehrere Prozente) zu, und die oben ausgesprochene Vermutung findet ihre Bestätigung, wenn man beachtet, daß im Filtrat von $BaSO_4$ bei der ersten Probe 0,8%, in der zweiten Probe 0,5% R_2O_3 (Al_2O_3, Fe_2O_3) gefunden wurden. Ferner ergibt das Vorkommen von Eisen und Aluminium an dieser Stelle, nämlich im $BaSO_4$-Filtrat, daß die Trennung des Eisens und Aluminiums von CaF_2 und $BaSO_4$ durch Ammoniumacetat- oder Ammoniumcitrat-Digestion bei größeren verunreinigenden Mengen Eisen und Aluminium nicht vollständig sein kann.

Tabelle 2

	Probe 1		Probe 2	
	a	b	a	b
g CaF_2 + $BaSO_4$ (b. 1 g Einw.) nach Ammoniumacetat-citrat-Digestion u. Abrauchen von SiO_2	0,5586	0,5608	0,5481	0,5516
abzüglich g CaF_2 (aus Gewichtszunahme n. H_2SO_4-Behandl. errechnet)	0,5102	0,5139	0,5155	0,5173
ergibt g $BaSO_4$	0,0484	0,0469	0,0326	0,0343
nach Lösen des $CaSO_4$ abfiltrierte g $BaSO_4$.	0,0587	0,0614	0,0420	0,0448

Nach den oben nur kurz angeführten Überlegungen, die das Ergebnis einer Summe von Erfahrungen sind, wird bei der Analyse von niedrigprozentigen Spaten in Leverkusen jetzt so verfahren, daß neben der CaF_2-Bestimmung aus dem Calciumgehalt (Gifford) zur Kontrolle stets eine *Gesamt*-Fluorbestimmung durch Perchlorsäuredestillation ausgeführt wird. Bewährt hat sich hierfür die Apparatur nach Huckabay u. Mitarb.[5]

Eine weitere Fehlerquelle, die sich bei der Giffordschen Methode nur auf den SiO_2-Gehalt, bei dem Bidtelschen Verfahren aber auch auf den CaF_2-Gehalt auswirken könnte, beruht auf der unvollständigen Verflüchtigung der Kieselsäure. Die beiden Autoren und auch Lundell u. Hoffman[6] arbeiten nach unseren Erfahrungen mit ungenügenden Flußsäuremengen, vor allem dann, wenn Kieselsäure als Quarz vorliegt, und wenn es sich um größere Prozentsätze SiO_2 — wie im Rohspat — handelt. Die Tab. 3 zeigt solche Fehlermöglichkeiten.

Tabelle 3

Gesamtzahl der zugefügten 5 ml HF (40%ig)	g Gewichtsverlust % SiO_2
3 mal	0,4590 = 45,90
5 mal	0,4636 = 46,36
7 mal	0,4650 = 46,50
9 mal	0,4654 = 46,54
11 mal	0,4654 = 46,54

1 g des feinst gepulverten Rohspats mit 43% CaF_2 und 5% $BaSO_4$ wurde nach Digestion mit Essigsäure wiederholt mit 5 ml 40%iger Flußsäure behandelt, getrocknet, über dem Brenner schwach geglüht und gewogen. Hierbei ergab sich: (s. Tab. 3)

Wohl handelt es sich bei dem gewählten Beispiel um ein Extrem, aber es zeigt, daß ein großer Überschuß an Flußsäure notwendig ist.

Ferner weisen Lundell u. Hoffman darauf hin, daß nicht alle Silicate durch Flußsäure zersetzt werden und sich zwischen dem ersten und zweiten Glühen verändern, wodurch wohl kaum vermeidbare entweder positive oder negative Fehler entstehen können.

Oben wurde erwähnt, daß nach dem Fluorieren jeweils schwach geglüht wurde. H. Dubiel[3] teilt in einer Veröffentlichung mit, daß das Glühen von Flußspat bei höheren Temperaturen unzulässig ist, da hierbei langsam aber stetig Kieselsäure mit Calciumfluorid unter Fluor- und Siliciumverlusten reagiert: $2\,CaF_2 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,CaO$.

In unserem Laboratorium konnte diese Beobachtung reproduziert werden. Es wurde 1 g Spat (97% CaF_2) der Essigsäurebehandlung unterworfen, filtriert und der Rückstand in der Platinschale getrocknet, verascht und, wie in Tab. 4 angegeben, verschieden lange und stark geglüht. Nach jedem Glühen wurde das jeweilige Gewicht ermittelt (Tab. 4).

Tabelle 4

Erhitzungsdauer in Minuten und Art des Erhitzens (Brenner oder Gebläse)	Gewicht des Rückstandes des Essigsäureauszuges nach der angegebenen Glühdauer in g	
	a	b
Gewicht des Rückstandes nach 2 min Erhitzen u. Stehen üb. Nacht im Exsiccator .	0,9893	0,9878
weitere 2 min über Brenner	0,9882	0,9870
„ 2 min „ „	0,9882	0,9870
„ 2 min „ Gebläse	0,9842	0,9832
„ 10 min „ „	0,9677	—
„ 20 min „ „	—	0,9640
„ 20 min „ „	0,9552	0,9560
Gewicht nach zweimaligem Abrauchen mit 40%iger HF u. 2 min Erhitzen über dem Brenner.	0,9758	0,9698
Gewichtsveränderung	+ 20,6 mg	+ 13,8 mg

Dieses Zahlenbild, das an Stelle noch weiterer Untersuchungen steht, zeigt, daß es durchaus statthaft ist, den Essigsäurerückstand über der Brennerflamme zu glühen. Das Arbeiten mit dem Gebläse ist jedoch zu vermeiden. Übrigens arbeiten Lundell u. Hoffman bei 650° C im elektrischen Ofen.

Wesentlich ist, daß nach dem Behandeln der beiden Glührückstände (0,9552 und 0,9560 g (siehe Tab. 4) mit Flußsäure nicht ein Gewichtsverlust — wie er zu erwarten wäre — sondern das Gegenteil eingetreten ist. Die Erklärung hierfür ist, daß das nach $2\,CaF_2 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,CaO$ gebildete CaO in CaF_2 übergeführt wurde, was einer Gewichtszunahme entspricht und eine Bestätigung der Dubielschen Ansicht bildet.

Die vorstehenden Bemerkungen, die sich mit den Einzelbestimmungen im CaF_2 kritisch befassen, beziehen sich auf hoch- und niedrigprozentige Spate und zeigen, was bei der Durchführung einer exakten Analyse beachtet werden muß. Im anorganisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer in *Leverkusen* waren kritische Untersuchungen notwendig, da Flußspate verschiedener Herkunft und Zusammensetzung zu analysieren sind; doch sind die Erkenntnisse auch für die Betriebsanalysen auf den Flußspatgruben wichtig. Wegen der Schwierigkeiten, die bei der Anwendung der Bidtel-Methode bei niedrigprozentigen Spaten bestehen, wird in *Leverkusen* nach einer modifizierten Gifford-Methode gearbeitet, und zwar bei hoch- und niedrigprozentigen Spaten. Bei Austauschanalysen wird schon seit langem nur die modifizierte Methode angewandt, deren Brauchbarkeit immer wieder bestätigt wurde. Diese modifizierte Methode, die nachstehend sehr ausführlich abgefaßt ist, wird auch als deutsche Standardmethode für Austauschanalysen vorgeschlagen, deren Festlegung in Zusammenarbeit mit der *Saline Ludwigshalle, Bad Wimpfen a. N.* und der Firma *Riedel-de Haën*, Aktiengesellschaft, *Seelze*, entstanden ist. Mit der Aufstellung einer deutschen Standardmethode für Austauschanalysen würde eine Vereinheitlichung erreicht und Fehlerquellen vermieden. Es sei erwähnt, daß in den USA schon seit langem eine Standardmethode für die Flußspatanalyse besteht.

Nachstehend wird die Analysenvorschrift für die Standardmethode mitgeteilt:

Flußspat

Die Untersuchung von Flußspat umfaßt folgende Bestimmungen:

1. Probenahme. 2. Analyse: a) Essigsaurer Auszug des Flußspats und die Verarbeitung des Rückstandes des essigsauren Auszugs; b) Kieselsäure; c) Bariumsulfat; d) Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium; e) Maßanalytische Calciumbestimmung (Flußspatgewinnung): 1. Direkte Titration des Calciums mit 0,1 m KomplexonIII-lösung, 2. Bestimmung des Calciums mit Permanganatlösung; f) Blei und Zink.

1. Probenahme.

a) *Bei Flußspat in Stücken* wird eine Probe von 10 kg zunächst im Backenbrecher auf Erbsenkorngröße vorgebrochen, und von diesem gebrochenen Spat werden dann 2 × 1 kg für die Nässebestimmung angesetzt. Man trocknet bei 110° C im Trockenschrank über Nacht. Hierauf erfolgt das Mischen und Verjüngen der Probe auf etwa 500 g, die in der Kugelmühle gemahlen werden. Hierbei verwende man Stahlkugeln von 6, 7,5 und 8,5 cm Durchmesser. Die gemahlene Probe wird durch ein 0,3 mm Sieb, DIN 1171, Gewebe Nr. 20, gebracht, wobei die letzten Reste in der Reibschale verrieben und dann durch das Sieb gebracht werden. Ist alles abgesiebt, so wird die Probe viermal umgesetzt und auf die gewünschte Anzahl Flaschen verteilt.

b) *Bei Flotationsspaten*, die meist 5—10% Feuchtigkeit enthalten, wird eine 10 kg-Probe zunächst gemischt. Von dieser durchgemischten Probe werden 2 × 1 kg für die Nässebestimmung angesetzt. Diese getrocknete Probe wird dann wie unter a)

abgesiebt und in der beschriebenen Weise verarbeitet. (Über die Probenahme vergleiche man auch F. Specht: „Quantitative anorganische Analyse in der Technik". Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.)

2. Analyse.

Zur Analyse wird der Inhalt einer Flasche ausgeschüttet und zunächst mehrfach umgesetzt. Dies ist vor allem bei verschickten Mustern angebracht, da auf Grund der unterschiedlichen spezifischen Gewichte der Bestandteile (CaF_2, $BaSO_4$ SiO_2) eine Entmischung stattfinden kann.

Von der umgesetzten Probe wird ein Anteil verwendet, der zur Analyse feinst gepulvert wird (Achatreibschale).

a) Essigsaurer Auszug. 1 g der vorbereiteten Probe wird in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben gebracht und mit 10 ml 10%iger Essigsäure versetzt. Der Erlenmeyer-Kolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und 1 Std auf dem siedenden Wasserbad stehengelassen. Öfteres Umschütteln ist erforderlich! Der Rückstand nach dieser Behandlung wird durch ein Cellafilter, mittel 4 cm, bei Verwendung des Filtriergerätes „Stefi 4" filtriert*. Mit heißem Wasser werden sorgfältig die Reste Flußspat aus dem Erlenmeyer-Kolben entfernt, und der Rückstand auf dem Filter wird nun kurz mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Wassermenge zum Ausspülen des Erlenmeyer-Kolbens und das Waschwasser sollen höchstens 75 ml einschließlich Essigsäure betragen. Ist ein Filtriergerät nicht vorrätig, so kann durch ein dichtes 11 cm-Filter (Weißbandfilter Sch. & Sch. oder DD-Filter Macherey & Nagel) filtriert werden, in das man vorher auf jeden Fall feuchten Filterpapierbrei gebracht hat. Um alle Substanzteilchen mit möglichst wenig Wasser aus dem Erlenmeyer-Kolben entfernen zu können, ist mehrmaliges Zurückgießen des Filtrates erforderlich. Auch hier darf zum Herausspülen und zum Auswaschen des Flußspates nur soviel Wasser angewandt werden, daß das Filtrat höchstens 75 ml beträgt. Das Filtrat, das Calcium, Magnesium und wenig Eisen und Aluminium enthält, wird meistens nicht verarbeitet. Soll dies doch geschehen, so werden nach Abrauchen mit einigen Millilitern verdünnter Schwefelsäure und nach Versetzen mit einigen Millilitern verdünnter Salzsäure Eisen und Aluminium mit Ammoniaklösung unter Zusatz von wenig festem Ammoniumchlorid gefällt, darauf fällt man Calcium und Magnesium, die als $CaCO_3$ und $MgCO_3$ berechnet werden. (Über die genaue Beschreibung der Fällung von Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium siehe unter 2d.) Von der Auswaage CaO zieht man 0,0011 g ab als Korrektur für den mit 10 ml 10%iger Essigsäure in Lösung gehenden Flußspat, das ist ein 0,0011 g CaO entsprechender Teil.

b) Kieselsäure. Das Cellafilter oder auch das Weißbandfilter mit dem Rückstand wird in einer gewogenen Platinschale (⌀ 9 cm) zunächst auf dem Drahtnetz getrocknet, dann verascht und über dem Bunsenbrenner unter Bewegung der Platinschale 1—2 min geglüht. Dann wird gewogen und der Rückstand zweimal mit je 20 ml 40%iger Flußsäure (rein, H_2SO_4-frei!) abgeraucht, wieder 1—2 min geglüht und gewogen (bei Rohflußspaten mit hohem Kieselsäuregehalt wird 3—4mal abgeraucht). Der Gewichtsverlust wird als Kieselsäure berechnet.

c) Bariumsulfat. Man raucht den Schaleninhalt zweimal mit je 10 ml konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad ab und bringt jedesmal zur Trockne. Es wird jetzt eine Lösung von folgender Zusammensetzung angesetzt: 265 ml H_2O + 30 ml Salzsäure (D 1,124) + 5 ml Schwefelsäure (D 1,14). Nach vollständigem Erkalten der Platinschale wird der Abrauchrückstand mit einem Teil dieser Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Man spült in einem 750 ml-Erlenmeyer-Weithals-

* Zu beziehen von der Membranfiltergesellschaft, Göttingen.

kolben über, anhaftende Teilchen in der Platinschale werden mit einem Gummiwischer entfernt und die Schale mit Wasser nachgespült. Das Volumen von 300 ml ist an dem Erlenmeyer-Kolben markiert. Man gibt den Rest des Säuregemisches hinzu, kocht und hält immer durch Wasserzugabe auf 300 ml Volumen. Im allgemeinen wird 2—3 Std gekocht. Man läßt die Lösung mit dem unlöslichen Bariumsulfat 2 Std warm stehen. Dann wird Bariumsulfat durch ein Blaubandfilter (Filterpapierbrei) abfiltriert, das Filter wird sorgfältig mit heißem Wasser säurefrei ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in einem 500 ml-Meßkolben aufgefangen, das Filter mit dem Rückstand wird in einem Platintiegel verascht, über dem Bunsenbrenner geglüht und ausgewogen. Die Auswaage ist $BaSO_4$, angegeben werden $BaSO_4$ in Prozenten.

Die Prüfung des Bariumsulfats auf Reinheit geschieht dadurch, daß man es in dem Platintiegel mit Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad abraucht, nochmals glüht und auswägt. Es darf sich keine Differenz in den Wägungen ergeben.

d) Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium. Das Filtrat, welches Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium enthält, wird auf 500 ml aufgefüllt. Zur Analyse werden 100 ml = 0,2 g Einwaage angewandt, die zunächst mit wenig festem Ammoniumchlorid versetzt werden. Man neutralisiert dann nach Methylorangezugabe mit 10%iger Ammoniaklösung in der Hitze von Rot auf fast Orange, kocht auf (Entfernung von CO_2) und gibt unter Verwendung eines Tropffläschchens einen kleinen Überschuß von Ammoniaklösung hinzu. Dann wird etwa 1 min aufgekocht. Der Niederschlag wird nach 1stündigem Stehen in der Wärme abfiltriert und das Filtrat in einem 500 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben aufgefangen. Man löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure (D 1,124), wäscht das Filter mit heißem Wasser säurefrei aus und wiederholt die Fällung des Eisens und des Aluminiums in derselben Weise. Der Niederschlag wird im Porzellantiegel verascht und gewogen; man rechnet auf Prozente R_2O_3. Ein R_2O_3-Gehalt im essigsauren Auszug muß hinzugezählt werden:

$$[(\text{g } R_2O_3 \text{ aus } BaSO_4\text{-Filtrat} \times 5) + \text{g } R_2O_3 \text{ aus essigsaurem Auszug}] \times 100 \quad \% R_2O_3.$$

Die im 500 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben vereinigten Filtrate werden mit 10 ml verdünnter Salzsäure (D 1,124) versetzt und auf 150 ml eingeengt. Man fügt einen Löffel festes Ammoniumoxalat hinzu, löst in der Hitze und versetzt dann mit kieselsäurefreier Ammoniaklösung im Überschuß. Die Fällung (Calciumoxalat) läßt man am besten über Nacht stehen und filtriert am anderen Morgen durch ein Blaubandfilter ab (Filterpapierbrei). Man wäscht dann den Niederschlag mit Wasser von 70° C, das 0,1% Ammoniumoxalat enthält, aus und verascht das Calciumoxalat im Platintiegel. Dann wird über dem Gebläse wenigstens $\frac{1}{2}$ Std lang geglüht. Diese Zeit wird meistens genügen. Sollte das Gebläse nicht stark genug sein, so muß bis zur Gewichtskonstanz geglüht werden. Die Auswaage ist CaO. Man rechnet auf Prozente CaF_2, und zwar ist

$$\frac{(\text{g CaO} + 0{,}00022) \times 1{,}392 \times 100}{0{,}2} = \% \text{ CaF}_2.$$

Da eine bestimmte Menge Flußspat bei der Behandlung mit 10 ml 10%iger Essigsäure in Lösung geht, muß ein dieser Flußspatmenge entsprechender Anteil CaO zur Auswaage CaO hinzugezählt werden. Es wurde gefunden, daß bei 1 g Einwaage nach einstündiger Behandlung mit 10 ml 10%iger Essigsäure ein 0,0011 g CaO entsprechender Anteil CaF_2 in Lösung geht. Daraus folgt, daß bei der Bestimmung des CaO-Gehaltes im Rückstand bei 0,2 g Einwaage, mit welcher gearbeitet wurde, 0,00022 g CaO zum gefundenen CaO hinzugezählt werden muß. Die Summe wird auf CaF_2 berechnet (siehe oben).

Verzichtet man auf die Eisen- und Aluminiumbestimmung, so setzt man zu den 100 ml Lösung, in denen Calcium gefällt werden soll, zunächst 10 ml Weinsäurelösung. Dann wird zur Calciumbestimmung wie oben gearbeitet. Die Weinsäurelösung wird hergestellt, durch Auflösen von 300 g Weinsäure (p. a.) in 1 l Wasser. Die Lösung wird vor dem Gebrauch filtriert.

Die Fällung der kleinen Mengen Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat im Filtrat des Calciumoxalatniederschlages ist infolge der Anwesenheit von Weinsäure direkt nicht mehr möglich. Soll auch Magnesium bestimmt werden, werden deshalb Eisen und Aluminium vor der Calciumoxalatfällung abgetrennt.

Das Filtrat von der Calciumoxalatfällung wird auf 200 ml Volumen eingeengt. Man versetzt mit einem Löffel festem Ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$, löst dieses in der Kälte, und fügt dann ein Fünftel des Volumens an konzentrierter kieselsäurefreier Ammoniaklösung hinzu. Man beschleunigt die Fällung durch Reiben der Glaswand mit dem Gummiwischer. Die geringen Mengen $MgNH_4PO_4$ werden hierbei ausfallen. Man läßt den Niederschlag zur Vollständigkeit der Fällung noch über Nacht stehen. Am anderen Morgen werden die geringen Mengen Niederschlag durch ein Blaubandfilter (Filterpapierbrei) filtriert. Man wäscht mit 2,5%iger Ammoniaklösung chlorfrei aus und verascht das Filter mit Rückstand im Porzellantiegel. Das Glühen erfolgt im Simon-Müller-Ofen bei 900—1000° C, wobei zu beachten ist, daß eine längere Glühdauer (etwa 1 Std) erforderlich ist. Selbstverständlich kann auch über dem Gebläse geglüht werden. Die Auswaage ist $Mg_2P_2O_7$, man rechnet auf Prozente MgF_2, Faktor = 0,55963.

e) Die maßanalytische Calciumbestimmung (Flußspatbestimmung). Will man nach Absprache und in Übereinstimmung zwischen den Partnern den Calciumgehalt (CaF_2-Gehalt) maßanalytisch ermitteln, so kann dies nach zwei Methoden erfolgen. 1. durch Titration des Calciums mit Äthylendiamintetraessigsäure (Dinatriumsalz) = Komplexon III-lösung, 2. nach Auflösen des Calciumoxalatniederschlages in Schwefelsäure durch maßanalytische Bestimmung des Calciums mit Kaliumpermanganatlösung.

1. Direkte Titration des Calciums mit 0,1 m Komplexon III-lösung.

Angewandte Lösungen: 0,1 m Komplexon III-lösung. 37,22 g Äthylendiamintetraessigsäure (Dinatriumsalz) werden in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. — *33%ige Triäthanolaminlösung.* 50 g Triäthanolamin werden in 100 ml Wasser gelöst. — *Murexidlösung.* In Wasser gesättigte Lösung von Murexid. An Stelle der gesättigten Murexidlösung kann auch 0,03 g einer Mischung von Murexid—Kochsalz (1:100) angewandt werden. Diese Mischung ist praktisch unbegrenzt haltbar.

Ausführung. Man entnimmt dem auf 500 ml aufgefüllten Filtrat von $BaSO_4$ (siehe oben) 50 ml und bringt diese in einen 300 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben. Nach Zugabe von 25 ml n Natronlauge, 10 ml Triäthanolaminlösung und weiteren 15 ml n NaOH-Lösung wird die Lösung mit 4—5 Tropfen frisch bereiteter, gesättigter Murexidlösung versetzt und mit einer 0,1 m Komplexon III-lösung bis zum Umschlag nach Violett titriert. Der Umschlag erfolgt innerhalb von 3—6 Tropfen. Die Titration ist beendet, wenn keine weitere Farbveränderung erfolgt. Zweckmäßig titriert man bei geringer Erfahrung mehrmals je 50 ml des Filtrats.

Einstellung der Komplexonlösung. Die Komplexonlösung wird gegen eine $CaCl_2$-Lösung gestellt. 5,35 g $CaCO_3$ (p. a.) werden nach Versetzen mit Wasser in 20 ml Salzsäure (1:1) gelöst. Man füllt diese Lösung mit Wasser auf 1 l auf. Zur Einstellung werden 25 ml dieser $CaCl_2$-Lösung mit 65 ml H_2O und 10 ml n Natronlauge versetzt und nach Zugabe von 4—5 Tropfen Murexidlösung mit 0,1 m Komplexon III-lösung bis zum Umschlag nach Violett titriert. Der Calciumgehalt der $CaCl_2$-Lösung wird durch Fällung des Calciums in 50 ml als Oxalat und Verglühen des Oxalats zu CaO ermittelt (Ausführung siehe oben).

Berechnung. a) des Titers der Komplexonlösung: $\frac{\text{g Ca in 25 ml } CaCl_2\text{-Lösung}}{\text{ml 0,1 m Komplexon III-lösung}}$ = g Ca, die 1 ml Komplexonlösung anzeigt (Titer). — b) des CaF_2-Gehaltes: (ml 0,1 m Komplexon III-lösung × Titer × 1,9481 × 1000) + 0,15 = % CaF_2.

Es ist ebenfalls möglich, mit 0,05 m Komplexon III-lösung zu arbeiten, zweckmäßig in größerer Verdünnung. Man legt dann bei Verwendung von 50 ml Lösung (Filtrat von $BaSO_4$) 50 ml Wasser vor und fügt dann 30 ml Triäthanolaminlösung und etwa 25 ml 10%ige Natriumhydroxydlösung hinzu, der Indicator ist Murexid (siehe oben).

Die Titerstellung der 0,05 m Komplexon III-lösung (Einwaage = 18,61 g/l) erfolgt wie oben, ebenso die Berechnung des Titers und des CaF_2-Gehaltes.

Die folgenden Bemerkungen über etwaige Schwermetallverunreinigungen sind auch hier gültig.

Bemerkungen. Die im Flußspat im allgemeinen vorkommenden Mengen Eisen, Aluminium und gegebenenfalls anwesendes Blei und Zink werden durch Triäthanolamin maskiert. Bei der Vorbehandlung des Flußspats wird dieser beim Abrauchen mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Es ist dann, da der Rückstand mit einer gemessenen Menge (300 ml) des Salzsäure-Schwefelsäuregemisches behandelt wird, die in den zu titrierenden 50 ml anwesende Säuremenge immer gleich und wird durch die ersten 25 ml n NaOH-Lösung annähernd neutralisiert. Durch 10 ml Triäthanolaminlösung werden Eisen, Aluminium, unter Umständen anwesendes Blei und Zink maskiert und durch die weitere Zugabe von 15 ml n NaOH-Lösung der erforderliche p_H-Wert von ungefähr 12 eingestellt. Wird mit der Anwesenheit noch anderer Schwermetalle gerechnet (Cu, Cd), was aber wenig wahrscheinlich ist, so können diese noch zusätzlich durch Zugabe von 0,1—0,2 g KCN maskiert werden. Das Einbringen größerer Salzmengen in die zu titrierende Lösung ist zu vermeiden, da die Salze die Erkennung des Umschlagpunktes erschweren (zunehmend schleichender Umschlag). Für den mit 10%iger Essigsäure in Lösung gehenden Flußspat wird zu dem gefundenen CaF_2-Wert 0,15% CaF_2 hinzugezählt.

2. Die Bestimmung des Calciums mit Kaliumpermanganatlösung.

Von dem nach d) auf 500 ml aufgefüllten Filtrat entnimmt man 200 ml und entfernt wie unter 2 d) beschrieben Eisen und Aluminium und fällt Calcium als Calciumoxalat im Becherglas. Das Filtrieren des Calciumoxalats geschieht zweckmäßig durch einen Porzellanfiltertiegel 1 A2. Beim Filtrieren selbst bringt man den Niederschlag — was aber nicht quantitativ zu sein braucht — erst in den Tiegel, wenn man die überstehende Flüssigkeit abgesaugt hat. Dann spült man das Becherglas dreimal mit möglichst wenig kaltem Wasser aus. Es ist jedoch darauf zu achten, daß alles Ammoniumoxalat entfernt ist, was man nach einiger Übung bei Verwendung einer nicht zu großen Menge Wasser erreichen kann. Ist der gesamte Niederschlag im Tiegel, so wäscht man schließlich noch dreimal mit 5 ml-Portionen kaltem Wasser aus. Nach dem Filtrieren gibt man den Tiegel in das Becherglas zurück, versetzt mit 100 ml Wasser, weiter mit 50 ml Schwefelsäure (D 1,14), erhitzt unter Umschwenken und hält die Lösung noch kurze Zeit heiß, so daß schwaches Blasenwerfen auftritt. Dann löst sich das stark zusammengesogene Calciumoxalat schnell auf. Man läßt den Tiegel im Becherglas und titriert mit 0,2 n $KMnO_4$-Lösung in der Hitze, d. h. bei einer Temperatur nicht unter 80° C.

Der Titer der $KMnO_4$-Lösung soll etwas über 1 liegen, damit man nicht mehr als 50 ml aus einer 50 ml-Bürette verbraucht. Man titriert bei der Titerstellung und bei der Titration der Substanzlösung immer mit derselben Bürette und mit derselben Geschwindigkeit. Es ist beim ersten Umschlag abzulesen.

Die Einwaage für eine 0,2 n $KMnO_4$-Lösung soll je Liter zwischen 6,3—6,5 g $KMnO_4$ (p. a.) liegen. Zur Titerstellung verwendet man 0,6 g Natriumoxalat nach SÖRENSEN, das vorher getrocknet wurde.

Es wird auch empfohlen, mit einer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung und einer 100 ml-Bürette zu arbeiten, doch ist auch hier darauf zu achten, daß immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wird.

Berechnung. a) des Faktors der etwa 0,2 n $KMnO_4$-Lösung: 0,6000 g $Na_2C_2O_4$ verbrauchen 44,77 ml einer genau 0,2 n $KMnO_4$-Lösung

$$\frac{44{,}77}{\text{ml etwa 0,2 n } KMnO_4\text{-Lösung für 0,6000 g } Na_2C_2O_4} = \text{Faktor.}$$

b) des CaF_2-Gehaltes: (ml 0,2 n $KMnO_4$-Lösung × Faktor × 0,007808 × 2,5 × 100) + 0,15 = % CaF_2.

f) Blei und Zink. Muß auf einen Gehalt an Blei und Zink Rücksicht genommen werden, so geschieht dies 1. im essigsauren Auszug und 2. im Rückstand des Auszuges.

1. Der *essigsaure Auszug* wird in einer kleinen Porzellanschale mit 10 ml verdünnter Schwefelsäure abgeraucht. Der Abrauchrückstand wird mit 5—6 ml verdünnter Salzsäure (D 1,124) aufgenommen, in einen 300 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben gespült und auf ein Volumen von 100—150 ml gebracht. Man erwärmt die Lösung und leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff ein, läßt aber vollständig erkalten und bei kleinen Mengen zweckmäßig über Nacht stehen. Das gefällte Bleisulfid wird abfiltriert, und das Filter wird mit schwach salzsäure- und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser [5 ml Salzsäure (D 1,124) auf 500 ml schwefelwasserstoffhaltiges Wasser] ausgewaschen. Filter mit Niederschlag wird zurückgestellt. Im Filtrat wird Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt (Schwefelabscheidung abfiltrieren!). Man fügt zur Lösung festes Ammoniumchlorid und fällt Eisen und Aluminium mit Ammoniaklösung (gegebenenfalls ist eine Umfällung des Eisen-Aluminiumniederschlages nötig), siehe unter 2 d). Das Filtrat, welches Zink enthält, wird zunächst neutralisiert und dann mit 1—2 Tropfen Salzsäure (D 1,124) sauer gestellt (Methylorange). Man dampft zweckmäßig auf 200 ml Volumen ein, neutralisiert mit 10%iger Ammoniaklösung (Methylorange) und gibt 2 Tropfen konzentrierte Ameisensäure hinzu. In diese ameisensaure Lösung wird in der Wärme Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten der Lösung eingeleitet. Die Zinkfällung erfolgt langsam; man läßt zweckmäßig zum Absitzen des Niederschlages die Fällung über Nacht stehen. Es wird filtriert und mit kaltem, 1% Ammoniumchlorid enthaltendem Wasser ausgewaschen. Die Zinkfällung wird ebenfalls zurückgestellt. Im Filtrat der Zinkfällung wird Schwefelwasserstoff zunächst verkocht (Schwefelabscheidung abfiltrieren!), dann wird wie unter 2 d) beschrieben, die Fällung des Calcium vorgenommen.

2. Im *Filtrat des abfiltrierten Bariumsulfates* befinden sich Blei und Zink neben Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium. Das Filtrat wird zunächst mit Ammoniaklösung neutralisiert, dann werden auf je 100 ml Volumen 5 ml verdünnte Salzsäure (D 1,124) hinzugefügt und wie unter 2 f 1 angegeben, Blei, Eisen, Aluminium und Zink gefällt und filtriert. Die Zugabe von Ammoniumchlorid vor der Eisen-Aluminiumfällung entfällt hierbei. Im Filtrat der Zinkfällung wird Schwefelwasserstoff verkocht (Schwefelabscheidung abfiltrieren!). Dann wird auf 500 ml aufgefüllt, und in 100 ml wird die Fällung von Calcium zur CaF_2-Bestimmung, wie unter 2 d) angegeben, vorgenommen. Im Filtrat der Calciumoxalatfällung kann jetzt noch Magnesium, wie unter 2 d) angegeben, bestimmt werden.

Zur Bleibestimmung werden die beiden Filter mit Bleisulfid in einen 300 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben gegeben, mit 25 ml Salpetersäure (D 1,2) versetzt und

zum Lösen des Bleisulfids auf dem Wasserbad digeriert. Nach Verdünnen mit 25 ml Wasser wird von den Filtern in eine blaue Porzellanschale abfiltriert und säurefrei ausgewaschen. Man versetzt das Filtrat mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und dampft auf dem Sandbade bis zum starken Rauchen ein. Man verdünnt die abgedampfte Lösung mit 50 ml Wasser, kocht eben auf, läßt erkalten und versetzt zur vollständigen Abscheidung des Bleisulfates mit 20 ml reinem Alkohol. Nach Stehen über Nacht wird das Bleisulfat durch ein Blaubandfilter (Filterpapierbrei) filtriert und mit 2% Schwefelsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Filter wird im Porzellantiegel vorsichtig verascht und der Tiegel über dem Brenner geglüht und gewogen. Man kann auch das Bleisulfat durch einen A 1-Filtertiegel filtrieren, dann glühen und wägen, Auswaage = $PbSO_4$. Man rechnet auf Prozente Pb, Faktor = 0,6833.

Zur Zinkbestimmung werden die beiden Filter mit Zinksulfid im Porzellantiegel verascht, über dem Brenner geglüht und das Zinkoxyd gewogen. Man rechnet auf Prozente Zn, Faktor = 0,8034.

Zusammenfassung

Es wird an Hand einer Gegenüberstellung verschiedener Methoden zur Analyse von Flußspat auf verschiedene Fehlerquellen und deren Vermeidung hingewiesen. Weiter wird eine sehr eingehend gehaltene Analysenvorschrift mitgeteilt, die als Vorschlag für eine deutsche Standardmethode zur Flußspatanalyse betrachtet werden möge.

Der Verfasser dankt Herrn Dr. R. Müller für die Mitarbeit bei den Untersuchungen über die Flußspatanalyse und der Aufstellung der Standardmethode.

Literatur

[1] Bidtel, E.: Ind. Engng. Chemistry **4**, 201 (1912); vgl. diese Z. **52**, 52 (1913). — [2] Bidtel, E.: Ind. Engng. Chemistry **6**, 265 (1914). — [3] Dubiel, H.: Österr. Chemiker-Ztg. **29**, 174 (1926): vgl. diese Z. **72**, 158 (1927). — [4] Gifford, C. E.: Ind. Engng. Chemistry **15**, 526 (1923); vgl. diese Z. **64**, 405 (1924). — [5] Huckabay, W. B., E. T. Welch and A. V. Metler: Analyt. Chemistry **19**, 154 (1947); vgl. auch diese Z. **136**, 213 (1952). — [6] Lundell, G. E. F., and J. I. Hoffman: U.S. Bur. Stand. Journ. Res. **2**, 671 (1929); vgl. diese Z. **81**, 240 (1930).

Dr. F. Specht, Anorg.-analyt. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Aktiengesellschaft, Leverkusen

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Dortmund-Aplerbeck

Beitrag zur Aluminium-Galliumtrennung*

Von
Hermann Specker und Ernst Bankmann

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 23. August 1955)

Die Trennung des Galliums von Aluminium ist wegen der sehr ähnlichen analytischen Eigenschaften der beiden Elemente nicht einfach durchzuführen. Besonders bei den in der Praxis vorkommenden Mengenverhältnissen von etwa 1:1000 ist eine Abtrennung durch Fällung schwierig und nur durch genaues Einhalten aller äußeren Bedingungen und Umfällung möglich[4]. Vorteile bietet die Abtrennung des Galliums von Aluminium durch Ausschütteln des Galliumchlorids mit Diäthyläther[8] und besonders mit höheren Äthern[2].

Die Verteilung von Galliumthiocyanat zwischen Wasser und Äther-Tetrahydrofuran

In Fortsetzung unserer Arbeiten über die Trennung von Thiocyanaten in saurer Lösung mit Äther und Tetrahydrofuran durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln untersuchten wir die Möglichkeiten, eine für die Praxis ausreichende Trennung von Aluminium und Gallium auf diesem Wege durchzuführen. Systematische Untersuchungen über die Verteilungskoeffizienten der Thiocyanate der beiden Elemente zwischen wäßrigen Lösungen und Diäthyläther sind bereits von Bock[1] unternommen worden. Aus diesen Verteilungskurven lassen sich sofort die Thiocyanatkonzentrationen ablesen, bei denen bei den einzelnen Kationen die besten Trenneffekte erzielt werden können. Allerdings gelingt es beim Aluminium und Gallium nicht, durch ein- oder zweimaliges Ausschütteln mit Äther allein eine genügende Trennung zu erreichen und damit eine einfache und praktisch leicht durchzuführende Methode zu erhalten. Bei kleinen Thiocyanatkonzentrationen geht zwar sehr wenig Aluminium in die Ätherphase, der Verteilungskoeffizient von Galliumthiocyanat ist aber noch zu klein; bei höheren Konzentrationen (7 m) dagegen gehen mehr als 99% Gallium in die Ätherschicht, doch gleichzeitig werden über 20% Aluminium mitextrahiert[1]. Das verlangt eine größere Anzahl von Ausschüttelungen, besonders bei den üblichen Konzentrationsverhältnissen von Aluminium zu Gallium. Unsere Versuche mit Äther und

* Herrn Prof. Dr., Dr. h.c. W. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tetrahydrofuran zeigen, daß schon bei kleinen Thiocyanatmengen (1,5 m) der Verteilungskoeffizient $\alpha \left(= \frac{\text{Konzentration in der organischen Schicht}}{\text{Konzentration in der wässrigen Schicht}}\right)$ von Galliumthiocyanat um mehr als eine Zehnerpotenz verbessert wird; es genügt *eine* Ausschüttelungsoperation zur Entfernung des Galliums aus der wäßrigen Phase. Ein Teil der Versuchsergebnisse ist in der Tab. 1 zusammengefaßt und den unter gleichen Bedingungen mit Äther allein gefundenen Werten gegenübergestellt.

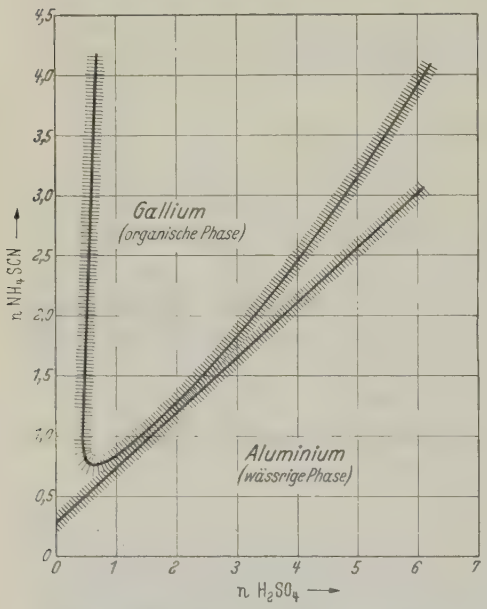


Abb. 1. Trennbereiche von Aluminium-Galliumthiocyanat in schwefelsaurer Lösung durch Ausschütteln mit Äther und Tetrahydrofuran (je 20 mg Ga und Al in der Ausgangslösung). Unterhalb der Geraden bleibt das Al in der wäßrigen Phase, innerhalb der oberen Kurve geht das Ga in die organische Phase

Die Verteilung des Aluminiums

Über die Abtrennung des Aluminiums von Eisen(III)-Ionen nach demselben Verfahren wurde bereits berichtet[7]. Wir haben noch einmal die Bedingungen geprüft, um das Aluminium quantitativ in der wäßrigen Phase zurückzuhalten. Die damals angegebenen Verteilungen bedürfen bei höheren Thiocyanatkonzentrationen einer geringen Korrektur. In diesem Falle geht mehr Aluminium in die organische Phase als angegeben. In Abb. 1 ist der Bereich — in Abhängigkeit von der Säure- und NH_4SCN-Konzentration — eingetragen, in dem das Aluminium in der wäßrigen Phase innerhalb der üblichen Fehlergrenzen quantitativ wiedergefunden wird.

Trennung Aluminium-Gallium

Weiterhin ist aus der Abb. 1 der Bereich zu ersehen, wo das Gallium (20 mg Ausgangsmenge) vollständig in die organische Phase geht. Diese beiden idealen Bereiche überlagern sich aber nicht, d. h. eine quantitative Trennung, die nach den üblichen Anforderungen mehr als 99,9% betragen soll, gelingt bei den eingesetzten Ausgangskonzentrationen (je 20 mg in 50 ml) durch eine Ausschüttelungsoperation nicht. Da wir uns als Aufgabe gestellt hatten, durch *eine* Extraktion brauchbare Analysenwerte zu erzielen, wählten wir bei einem Überschuß von Aluminium die

Tabelle 1. *Verteilung von Ga-Thiocyanat*
a = 50 ml Diäthyläther, b = 20 ml Diäthyläther + 30 ml Tetrahydrofuran

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösung (50 ml)			α	P %
	Ga (mg)	Mole NH_4SCN	Mole $H_2SO_4/_2$		
1a	20,08	1,5	1	6,7	87
1b	20,08	1,5	1	~1000	> 99,9
1b	20,08	1,5	1	~1000	> 99,9
2a	20,08	1,5	1,5	8,5	89.5
2b	20,08	1,5	1,5	~1000	> 99,9
2b	20,08	1,5	1,5	~1000	> 99,9
3a	20,08	1,5	2	7,4	88,1
3b	20,08	1,5	2	~1000	> 99,9
4a	20,08	2,0	2	15,20	93,8
4b	20,08	2,0	2	~1000	> 99,9

Bedingungen, unter denen das Aluminium in der wäßrigen Phase zurückbleibt, bei großem Galliumüberschuß dagegen das Gebiet der vollständigen Galliumextraktion. Man wird das mit einem gewissen Vorbehalt tun dürfen, da im ersten Fall der Verlust nach der „Eichkurve" etwa 1% beträgt und dieser systematische Fehler bei kleinen Galliumgehalten (1 mg und weniger) wegen der besseren Verteilung erheblich geringer wird. Durch eine zweimalige Extraktion unter denselben Bedingungen war Gallium in der wäßrigen Phase nicht mehr nachweisbar. In der Tab. 2 sind einige Analysenwerte aufgeführt. In allen Fällen wurde nur *eine* Ausschüttelung vorgenommen. Die erhaltenen Werte

Tabelle 2. *Trennung Aluminium-Gallium*
Die wäßrige Phase wurde mit 20 ml Äther + 30 ml Tetrahydrofuran einmal extrahiert

Nr.	vorgelegt (mg)		Konzentration		Gefunden (mg)		Al / Ga
	Al	Ga	H_2SO_4	NH_4SCN	Al	Ga	
1	100	10	4n	~1,8n	100,16	10,2	10:1
2	100	10	4n	~1,7n	100,3	9,94	10:1
3	100	10	4n	~1,7n	100,4	9,96	10:1
4	10	1	4n	~1,8n	10,0	1,02	10:1
5	100	1	4n	~1,7n	100,05	1,08	100:1
6	100	0,1	4n	~1,3n	—	0,097	1000:1
7	100	0,1	4n	~1,6n	—	0,09	1000:1
8	100	0,1	4n	~1,7n	—	0,104	1000:1
9	100	0,1	4n	~1,7n	—	0,097	1000:1
10	100	0,1	4n	~1,7n	—	0,097	1000:1
11	1	10	2,8n	~1,8n	1,0	9,84	1:10
12	50	100	2,8n	~1,8n	50,15	99,2	1:2
13	10	20	2,8n	~1,8n	10,1	19,8	1:2
14	100	100	2,8n	~1,8n	99,4	99,7	1:1

sind, besonders auch bei dem in der Praxis fast immer vorhandenen großen Aluminiumüberschuß durchaus befriedigend und den bisher üblichen Trennverfahren vor allem im Hinblick auf den Zeitaufwand überlegen.

Experimentelles

Die Konzentrationsangaben beziehen sich in allen Fällen auf 50 ml der wäßrigen Ausgangslösung. Bei höherer Salz- und Säurekonzentration trat volumenmäßig eine Verschiebung der Phasen ein, d. h. nach dem Ausschütteln war das Verhältnis der wäßrigen zur organischen Phase etwa 45:55. — Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten wurde immer auf die Ausgangsvolumina 50:50 bezogen. — Die Schütteldauer betrug 1 min, die Temperatur 18 ± 2° C. Eine längere Schütteldauer ist nicht zu empfehlen, da bei höherer Säure- und Thiocyanatkonzentration Zersetzungsprodukte des Thiocyanats auftreten, die ein genaues Abtrennen der Phasen stören. Wir konnten an mehreren Versuchen zeigen, daß bei intensivem Schütteln das Verteilungsgleichgewicht nach 1 min erreicht ist.

Die Vorsichtsmaßnahmen, wie sie für Trennungen durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln von Fischer[3] vorgeschlagen sind, wurden besonders beachtet. Bei dieser Arbeitsweise waren merkliche Verluste nicht festzustellen. Die Bestimmung des Aluminiums geschah gravimetrisch als Oxinat; auch das Gallium wurde nach Geilmann u. Wrigge[5] als Oxinat bestimmt und die erhaltenen Werte zur Kontrolle titrimetrisch mit KomplexonIII und Gallocyanin als Indicator überprüft[6].

Zusammenfassung

Die Verteilung von Galliumthiocyanat zwischen Diäthyläther und Wasser wird durch Zugabe von Tetrahydrofuran sehr stark verbessert. Dadurch ist eine ausreichende Trennung von Gallium und Aluminium durch *eine* Ausschüttelung möglich. Die Trennung ist in wenigen Minuten durchführbar.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Dr.-Ing. habil. H. Ginsberg, Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn, für die freundliche Überlassung von reinstem Gallium, ebenso der Duisburger Kupferhütte für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

[1] Bock, R.: diese Z. **133**, 110 (1951). — [2] Fischer, W., u. S. Lauter: DBP 801986 (1949). — [3] Fischer, W., W. Harre, W. Freese u. K.-G. Hackstein: Angew. Chem. **66**, 165 (1954); vgl. diese Z. **144**, 142 (1955). — [4] Gastinger, E.: diese Z. **140**, 244 (1953). — [5] Geilmann, W., u. F. W. Wrigge: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 135 (1932); vgl. diese Z. **98**, 431 (1934). — [6] Milner, G. W. C.: Analyst (London) **80**, 77 (1955). — [7] Specker, H., u. H. Hartkamp: diese Z. **140**, 353 (1953). — [8] Swift, E. H.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2375 (1924); vgl. diese Z. **66**, 466 (1925).

Privatdozent Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186, Bau I

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Der Nachweis des Palladiums mit Laurylmercaptan*

Von

MAX ZIEGLER und OSKAR GLEMSER

(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Das Reagens $C_{12}H_{25}$-SH, n-Dodecylmercaptan (Laurylmercaptan)** bildet eine nahezu geruchlose, helle Flüssigkeit. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol löslich, jedoch wird es in dieser Lösung durch den Luftsauerstoff langsam oxydiert unter Abscheidung von weißem, flockigem Dilauryldisulfid R-S-S-R. Die überstehende klare Lösung ist viele Wochen als Reagens brauchbar.

Gibt man einige Tropfen der Reagenslösung in destilliertes Wasser, so bildet sich eine mehr oder weniger starke weiße Trübung durch ausfallendes Reagens aus. Bei Gegenwart von Palladiumchlorid entsteht in salzsaurer Lösung ein hellgelber Niederschlag, der in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Schüttelt man dieses Reaktionsgemisch mit Amylalkohol, so reichert sich der palladiumhaltige Niederschlag infolge Flotation an der Schichtengrenze an, während sich das ausgefallene überschüssige Reagens im Amylalkohol löst. Auf diese Weise ist es möglich, noch sehr geringe Mengen von Pd^{2+} sicher zu erkennen (siehe über die Löslichkeit auch unter Absatz „Nachweis neben Blei").

Reagenslösung. 2%ige Lösung in Methylalkohol. Zur Verhinderung schneller Oxydation empfiehlt es sich, die Lösung in CO_2-Atmosphäre stehen zu lassen.

Arbeitsvorschrift. Etwa 1 ml der schwach salzsauren Probelösung wird mit 3—5 Tropfen Reagens vermischt und mit etwa 5 Tropfen Amylalkohol ausgeschüttelt. Eine gelbe Schicht an der Phasengrenze bezw. eine Gelbfärbung des Alkohols zeigt Palladium an. Bei größeren Mengen verteilt sich die Fällung im Alkohol.

Reaktionsempfindlichkeit: 0,3 μg Pd bei der
Grenzkonzentration: 1 : 3 000 000,
Unsicherheitsgebiet: 0,1 μg Pd/1 ml.
Im Mikro-Reagensglas sind in 0,2 ml Flüssigkeit noch 0,2 μg Pd nachweisbar.

Diese Reaktion ist recht spezifisch und wird nur durch Blei und in geringerem Maße durch Gold gestört. Die Nachweismöglichkeiten neben den Ionen Pt^{4+}, Rh^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} und Au^{3+} sind aus Tab. 1 (S. 102) zu entnehmen.

---

* Herrn Prof. Dr., Dr. h. c. W. KLEMM zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Beziehbar von der Fa. Th. Schuchardt. Das Präparat der Fa. Fluka-AG, Buchs/Schweiz, ist völlig geruchlos.

Tabelle 1

Pd^{2+} Menge μg	Fremd-Ion	Menge des Fremd-Ions/ ml	Reaktionsbild	Bemerkungen betr. Maskierung usw.
0,6	Pt^{4+}	285 μg	sicherer Nachweis	Pt^{4+} gibt keine Reaktion
0,3	„	285 μg	unsicherer Nachweis	
0,6	Rh^{3+} (gelbes Chlorid)	244 μg	sicherer Nachweis	Rh^{3+} gibt keine Reaktion
1,0	Cu^{2+}	500 μg	„ „	schwefelsauer; größere Mengen Cu^{2+} liefern einen weiß. Niederschlag, der die Gelbfärb. verdecken kann
1,0	Fe^{3+}	35 mg	„ „	Maskierung mit Kaliumfluorid; die gelbe Farbe des Fe^{3+} stört
1,0	Co^{2+}	700 μg	„ „	Co^{2+} gibt keine Reaktion
1,0	Ni^{2+}	18 mg	„ „	Ni^{2+} gibt keine Reaktion
5,0	Cd^{2+}	1,0 mg	„ „	Cd^{2+} ergibt in größerer Konzentration einen weiß. Niederschlag
1,0	Bi^{3+}	80 mg	„ „	Bi^{3+} reagiert erst bei
0,6	„	80 mg	unsicherer Nachweis	höherer Konzentration. Stark salzsauer
1,5	Sb^{3+}	20 mg	sicherer Nachweis	Es ist wenig Reagens zu benutzen, da sonst auch Sb^{3+} reag. Stark salzsauer
3,0	Au^{3+}	300 μg	„ „	Au^{3+} liefert eine schwache, rötliche Färbung des Alkohols.

Zum Nachweis neben Bleisalz, das mit dem Reagens eine recht empfindliche Fällungsreaktion (gelb) ergibt*, ist es notwendig, das Blei durch H_2SO_4 zu fällen und durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. In der bleifreien Lösung sind so noch erkennbar:

3,0 μg Pd nach Fällung von 150 mg Pb^{2+}.

Eine einfache Unterscheidung der Blei- und Palladiumverbindung bzw. eine Erkennungsmöglichkeit für Palladium neben viel Blei wird ermöglicht durch die Löslichkeit der beiden Mercaptide in einem bei Zimmertemperatur flüssigen Gemisch von Laurylalkohol und Heptylalkohol (bzw. im Gemisch mit einem anderen bei Zimmertemperatur flüssigen Alkohol). Ein Gemisch von 2 Volumteilen Heptylalkohol und 5 Teilen Laurylalkohol löst nämlich die Palladiumverbindung bei schwachem Erwärmen unter Gelbfärbung, während die Bleiverbindung

* Die Reaktion wird z. Zt. näher untersucht, worüber berichtet werden wird.

farblos gelöst wird und (bei größeren Bleimengen) beim Erkalten wieder gelb ausfällt*.

Quecksilber(II)-salze, die ebenfalls eine weiße Fällung liefern, sind durch Verglühen leicht entfernbar. Der Einfluß von Silbersalzen scheidet aus, wenn in salzsaurer Lösung gearbeitet wird.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Palladiumverbindung

Die Palladiumverbindung wurde durch Fällen salzsaurer Palladiumchloridlösung mit methylalkoholischer Reagenslösung bereitet. Sie wurde mit Wasser und mit Methanol durch Aufschlämmen gründlich gewaschen und bei 110° C getrocknet, wobei sie zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmilzt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

$$S = 12{,}0\%,\ C = 55{,}7\%.$$

Danach liegt Palladium(II)-laurylmercaptid vor. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55° C auffällig niedrig, was durch die Laurylreste bedingt sein dürfte. Die Größe des entstehenden R-S-Pd-S-R ist auch bei der geringen Löslichkeit des Mercaptids von Einfluß.

Zusammenfassung

1. Es wird über eine empfindliche Nachweismöglichkeit des Palladiums als Laurylmercaptid berichtet, die eine gute Spezifität und hohe Nachweisempfindlichkeit besitzt.

2. Die Palladiumverbindung ist mit gelber Farbe ausschüttelbar und kann von größeren Mengen Blei unterschieden werden, da dessen entsprechendes Mercaptid farblos löslich ist.

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. D. V. Evans und D. Johnston[1] beschreiben *ein Verfahren zur spektrographischen Analyse von Lösungen*. Zunächst werden die verschiedenen gebräuchlichen Verfahren zur spektrochemischen Lösungsanalyse, angewandt auf die *Analyse von Messinglegierungen*, beschrieben und ihre Fehlerquellen diskutiert. Dann gehen die Verff. auf eine von ihnen entwickelte Methode ein, bei der die Lösung mit einem Zerstäuber nach Lundegårdh in eine Funkenstrecke eingestäubt wird. Sie erhalten damit sehr gut reproduzierbare Spektren und Analysengenauigkeiten mit durchschnittlichen Abweichungen der Einzelbestimmungen im Zn-Gehalt

* Die entsprechende photometrische Methode befindet sich in Bearbeitung.

[1] Metallurgia (Manchester.) **51**, 261—262 (1955). County Technical College, Wednesbury (England).

von 0,83—1,37%. Die Versuchsbedingungen sind, soweit ersichtlich, durchaus normal. Der Abstand der Graphitelektroden, zwischen die der Flüssigkeitsnebel eingestäubt wird, beträgt 4 mm; die Anregung erfolgt durch ungesteuerten kondensierten Funken von 0,35 KVA; als Analysenlinienpaare werden Zn 2502/Cu 2544 und Zn 2557/Cu 2544 Å verwendet. J. van Calker

Für Lösungsspektralanalysen unter Verwendung des Petry-Stativs hat H. Svejda[1] eine *neue Elektrodenform* aus Metall, die Napfscheibenelektrode, entwickelt. Als Trägermaterial dient für salzsaure Probenlösungen Kupfer, für salpetersaure Lösungen reinstes Aluminium. In die runden Metallscheiben werden flache Näpfchen konstanter Tiefe und gleichen Durchmessers gebohrt; diese werden mit den Probelösungen gefüllt. Die Volumina der Probenlösungen lassen sich ohne Verwendung kalibrierter Meßpipetten durch Füllung aus Capillaren bequem konstant halten. Unter einem Oberflächenverdampfer werden die Lösungen eingetrocknet. Nach dieser Methode lassen sich die Elektroden schnell herstellen, die Justierung ist einfach, rasch und genau und die Vorteile der Metallträger sind erreicht. Als Gegenelektrode dient Kohle. Das Verhältnis Napfbodendurchmesser zu Gegenelektrodendurchmesser ist von Bedeutung, damit der Funke nur zwischen Napfboden und Gegenelektrode übergeht. Durch Vorfunken verleiht man der Kohle die natürliche Elektrodenform. — Die Anwendung der Napfscheidenelektrode für pulverförmige Proben von Nichtleitern wird vom Verf. z Zt. untersucht. Man kann die Proben direkt und in reproduzierbarer Menge in die Näpfchen pressen. Ein im Laufe dieser Arbeiten entwickeltes Stativ (Abbildung im Original) ermöglicht mit dieser Elektrodenform erhöhte Arbeitsgeschwindigkeit und bessere Nachweisempfindlichkeit in der Lösungsspektralanalyse. H. Specker

R. Ricard[2] berichtet über *die Anwendung des elektrischen Gleichstromlichtbogens für die quantitative Analyse der Silicate.* Dieses Problem ist deshalb interessant, weil die silicatischen Analysenmaterialien im allgemeinen Nichtleiter sind. Verf. beschreibt eingehend sein Analysenverfahren, bei dem die Proben pulverisiert und mit Nickelpulver verdünnt werden. Auf 20 mg Substanz kommen 980 mg Nickelpulver. Anschließend werden 1000 mg Graphitpulver und 5 mg B_2O_3 hinzugefügt. Die Pulver werden sorgfältig vermischt und 15 mg des Gemenges in die Bohrung der Graphitkathode eingepreßt. Der Lichtbogen zwischen den Graphitelektroden wird durch Kurzschluß gezündet. Die Belichtungszeit durch einen 6stufigen rotierenden Sektor beträgt 15 sec bei 9 A Bogenstrom. Als Bezugselement bei den Untersuchungen dient Nickel. Verf. diskutiert dann am Beispiel des Al die Auswahl der Analysenlinien und weist darauf hin, daß bei Verwendung von Ni 3145 Å als Bezugslinie die ΔS-Werte mit der Linie Al 3082,16 Å erheblich stärkere Schwankungen aufweisen, als die mit der Linie Al 3092,72 Å, die mit Al 3092,84 Å koinzidiert. Die Beobachtung kann nicht aufgeklärt werden. Verf. glaubt, beide Linien hätten die gleiche Selbstabsorption; möglicherweise wirke sich aber bei der kurzwelligeren Al-Linie der kontinuierliche Untergrund und die Nachbarschaft der starken Nickellinie 3080,76 Å aus.

Mit ähnlichen Fragen wie die vorstehend referierte Arbeit befaßt sich auch eine Untersuchung von F. Rost[3] über die *Silicatanalyse im Wechselstrombogen.* Wieder ist das schlechte elektrische Leitvermögen des Analysenmaterials der Grund dafür, Verdampfung und Anregung — vom Verf. zusammenfassend als „Ableuchtung" bezeichnet — im Lichtbogen vorzunehmen. Die Untersuchung ergibt für einen kontinuierlich brennenden Wechselstrombogen zwischen Spektralkohleelektroden ohne

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 251—256. Hauptpunz.- u. Probieramt, Wien.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 226—235. Fac. Libre Sci., Lyon (Frankreich).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 236—244. Techn. Hochsch. München.

überlagerte Hochfrequenzzündung eine geringere Schwankungsbreite der Intensitätswerte der Analysenlinien als entsprechende Gleichstrombögen. Diese günstigen Eigenschaften werden noch verbessert, wenn das Analysenmaterial in beide Elektroden eingepreßt wird. Verf. hatte mit diesem „Doppelelektroden-Wechselstrombogen" gute Erfolge bei der Analyse von Magnesiumsilicaten und Kesselschlacken unter Verwendung von Bariumacetat als verdünnender Bezugsbasis.

Über die Spektralanalyse nichtleitender Pulver berichtet G. A. Monnot[1] in einer Arbeit, die sich speziell mit dem *Siliciumgehalt verschiedener Stäube* im Hinblick auf ihre Bedeutung für die *Silicose* befaßt. Zur Durchführung der spektrochemischen Emissionsanalyse werden synthetische Gemische hergestellt. Die mit ihnen gewonnenen Eichkurven zeigen allerdings noch Unterschiede gegenüber denen mit natürlichen Proben. Dem Analysenmaterial wird im Verhältnis 1:2 Graphit und als Bezugselement in Lösung Nickel, Kobalt oder Beryllium zugegeben. Die Anregung erfolgt auf folgende Weise: Source A. R. L., 20 μF, 350 μHy, 50 Ω, 940 V, 1,2 A mit einer statistischen Genauigkeit von $\pm$5 bis $\pm$ 15% für die Elemente Si, Fe, Mg, Al, Ca. Ein Einfluß dritter Partner macht sich bei Anwesenheit von Kalium bemerkbar. Für die Analyse auf Spurenelemente wird ein Lichtbogen von 300 V, 5 A benutzt. Um die Alkalien flammenphotometrisch bestimmen zu können, werden sie nach Aufschluß mit Fluorwasserstoffsäure—Perchlorsäure abgetrennt. In einem zweiten Teil der Arbeit wird über Untersuchungen der Ultrarotabsorption der feinen Pulver zwischen 2 und 15 μ berichtet. Zur Aufklärung der Struktur der Silicatmineralien wird hierbei die Technik der Brikettierung der festen Probe mit Kaliumbromid benutzt. Schließlich werden noch Versuche über die Ultraviolettabsorption von Kieselsäurelösungen verschiedener Herkunft mitgeteilt.

S. Landergren und W. Muld[2] beschreiben *die spektrochemische Analyse von feurigflüssigen Gesteinen, Sedimenten und Erzen.* Zur Analyse auf die Hauptbestandteile der Gesteine werden 200 g fein pulverisiert und mit 500 mg Li_2CO_3 und 900 mg H_3BO_3 zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird zerrieben und zu gleichen Teilen mit Graphitpulver zu Pastillen von 12,7 mm$\varnothing$ und 4 mm Dicke verpreßt, die gegen einen Graphitstift in einer Feussner-Entladung von 8000 V verfunkt werden. Hierdurch können unter Zusatz von CoO als Bezugssubstanz die Elemente Si, Al, Mg, Ca, Ti, Mn, Cu, Zn und Pb quantitativ bestimmt werden. Die Bestimmung der Alkalien erfolgt in wäßriger Lösung der oben angeführten Schmelze durch Flammenphotometrie nach Lundegårdh, wobei Li 6707 Å als Bezugslinie dient. Die Bestimmung der Nebenbestandteile erfolgt im Kohlebogen nach der Glimmschichtmethode von Mannkopf-Peters. Zu Bestimmung von Gold in Kupfererzen werden 2 g der Probe in Königswasser gelöst, abgeraucht und nach einer in der Arbeit angegebenen Arbeitsvorschrift wieder gelöst. Diese Lösung wird auf einem erhitzten Kohlestab eingedampft und im Abreißbogen nach Pfeilsticker untersucht.

J. van Calker

M. F. Hasler, E. Davidson, H. Orr und W. H. Barry[3] geben eine ausführliche Übersicht über den Aufbau und die Arbeitsweise des neuen 2 m- bzw. 1,5 m-*Quantometers* der *Applied Research Laboratories.* In der Brennebene der Gitterspektrographen ist statt einer Photoplatte für jede auszumessende Linie ein Austrittsspalt mit Spiegel und Multiplier montiert. (Insgesamt können 68 bzw. 50 Multiplier installiert werden.) Das Licht der Linien fällt durch die Spalte über die Spiegel auf die betreffende Multiplier, die einen Strom liefern, der den auffallenden Inten-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 446—466. Charbonnages de France, Verneuil.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 245—250. Geolog. Survey of Sweden, Stockholm.
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 596—609. Applied Res. Lab., Lausanne (Schweiz).

sitäten proportional ist. Mit den Photoströmen der Multiplier werden während der Belichtung Kapazitäten aufgeladen, deren Spannungen im Anschluß an die Belichtung über einen Elektrometerverstärker nacheinander gemessen werden. Dabei wird schließlich von einem Schreiber jeweils das Intensitätsverhältnis der betreffenden Analysenlinien zu Bezugslinien aufgezeichnet. Das Gerät bietet die Möglichkeit, an jedem Multiplier Dunkelstrom-, Untergrund- und Empfindlichkeitskorrekturen vorzunehmen. Außerdem ist es so ausgearbeitet, daß es eine große Anzahl von verschiedenen Analysenprogrammen gestattet. Der allgemeinen Anfälligkeit der photoelektrisch auswertenden Spektrometer gegen Temperaturschwankungen wird durch eine eingebaute Temperaturregelung begegnet. — Zum Schluß berichten die Verff. über die *Phosphoranalyse im Stahl* mit diesem Gerät. In der zweiten Ordnung kann die P-Linie 2149,1 Å von der Cu-Linie 2148,97 Å bei geeigneter Spaltbreitenwahl getrennt werden. Hinter dem Austrittsspalt ist dann noch ein kleines Prisma aufgestellt, das die störende Fe-Linie 4298,05 Å aus der ersten Ordnung stammend, ausblendet. Die Restintensität, — die nun nur noch von der P-Linie herrührt, — wird von einem Spiegel auf die Photokathode abgebildet. Auf diese Weise haben die Verff. im Bereich von 0,013 0,02% P eine Eichkurve aufgestellt und geben eine Reproduzierbarkeit von ± 0,002% an. H. Specker

G. Winkler[1] berichtet über *die quantometrische Analyse von Leichtmetallen*, die als Routineverfahren in der Aluminiumhütte von Chippis bei einem täglichen Durchsatz von etwa 800 Analysen im Zweischichtenbetrieb unentbehrlich geworden ist. Die Funk- und Aufnahmenbedingungen sind bei Rohmetall, Raffinal und Reflectal: 2 Selbstelektrodenstäbchen von 6 mm⌀ mit halbkugeliger Kuppe; bei den Legierungen: 1 Selbstelektrodenstäbchen gegen eine Graphitelektrode. Die Aufnahme erfolgt für Raffinal mit bogenähnlichem Funken aus der Multisource-unit bei 950 V =, 3 A, C = 57 μF, R = 50 Ω; für Reinmetall und Legierungen mit Hochspannungsfunken aus der High-precision-source-unit 20 KV —, 7,3 A, L = 720 mHy. Die Analysengenauigkeit, Quantometereichung und Gewinnung der Eichproben werden beschrieben.

Die Messung des Intensitätsverlaufes der Bezugslinien für die Analyse der Legierungen mit Eisen- Nickel- oder Kobaltbasis, die W. Marti[2] behandelt, hat für quantometrische Legierungsanalysen große Bedeutung. Es ist klar, daß eine Bezugslinie nur dann mit der Intensität der Analysenlinien in Beziehung gesetzt werden kann, wenn ihr eigener Intensitätsverlauf mit der Konzentration bekannt ist. An zwei ternären Legierungsserien mit Cr als Bezugssubstanz und variablen Eisen-, Nickel- und Kobaltgehalten wurden nun zunächst Intensitätskurven gewonnen, um die geringen Schwankungen im Cr-Gehalt auszugleichen. Anschließend konnten dann die Eichkurven für die übrigen Legierungselemente aufgenommen werden.

R. K. Brehm und V. A. Fassel[3] geben ein Verfahren zur *direktschreibenden spektrochemischen Analyse* an, das folgende wesentlichen Eigenschaften hat: Das Spektrum wird von einem einzigen lichtelektrischen Empfänger (Multiplier mit Spaltkopf) abgetastet, die Abtastung kann kontinuierlich wiederholt werden. Die durch die einzelnen Spektrallinien hervorgerufenen Spannungsimpulse gehen durch eine elektronische „Sortiereinrichtung", die nur die zu bestimmten, vorzugebenden Linien gehörigen aussondert. Diese ausgewählten Impulse können nun wahlweise als Funktion der Zeit auf einem Kathodenstrahloscillographen vermessen oder nach Bildung

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 610—613. S. A. pour l'Industrie de l'Aluminium, Chippis (Schweiz).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 657—661. Gebr. Sulzer AG, Winterthur.

[3] Spectrochimica Acta **6**, 341—372 (1954). State College, Ames, Iowa (USA).

des Intensitäts-Zeitintegrals durch einen elektronischen Zählmechanismus angezeigt werden. Darüber hinaus enthält das Verfahren die Möglichkeit, die Intensitätsverteilung in einzelnen Bereichen des Spektrums in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf dem Schirm des Oscillographen darzustellen. Dabei sind an die Waagerechtablenkung besondere Anforderungen zu stellen, die im einzelnen diskutiert werden. Durch eine sinnreiche Impulssteuerung ist es weiterhin möglich, das Spektrum auf dem Bildschirm in der gewohnten Art des Linienspektrums nachzubilden. Die Waagerechtablenkung läuft synchron mit der Abtastung des Spektrums, jedesmal wenn eine Spektrallinie auf den Austrittsspalt vor dem Multiplier fällt, wird der Elektronenstrahl senkrecht ausgelenkt und durch das Signal am Multiplier in seiner Stärke proportional der Intensität der Linie gesteuert. Diese Art der Darstellung von Spektren erweist sich als nützlich, wenn Vergleichsspektren nur als photographische Aufnahmen vorliegen, wegen instabilen Brennens der Lichtquelle die Impulse zu großen Schwankungen unterworfen sind und wenn für visuelle Arbeiten der Verwendungsbereich eines Spektrometers in das UV- oder UR-Gebiet erweitert werden soll (Beispiel Stahlspektroskop). Die Intensitätsverhältnisse zwischen einer vorzugebenden Referenzlinie und den Analysenlinien können auf einem Registrierstreifen direkt geschrieben werden. Dazu werden die Anzeigen in den zu den einzelnen Analysenlinien gehörenden Zählern mit der Anzeige im Zähler der Referenzlinie elektrisch verglichen und die Quotienten als Striche auf dem Streifen dargestellt. — Die umfangreichen mechanischen und elektronischen Einzelheiten der Apparatur die mit einem 1,5 m Gitterspektrographen der Jarrell-Ash Company kombiniert ist, werden ausführlich besprochen und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens an Hand von Analysenbeispielen dargestellt. Abschließend machen die Verff. Vorschläge für die routinemäßige Anwendung und praktische Erweiterungen ihrer Methode. J. VAN CALKER

Ein Schnellregistrierphotometer zur Auswertung von *Spektralaufnahmen* wird von J. JUNKES und E. W. SALPETER[1] beschrieben. Zu dem Registrierphotometer wird ein Spektrallinienphotometer von Jarrel-Ash ausgebaut. Dazu wird der Plattenträger von einem Synchronmotor angetrieben und die vorhandene Sperrschichtphotozelle durch zwei Multiplier 931 A derart ersetzt, daß zwei Spektren gleichzeitig photometriert werden können. Als Schreiber dient ein elektrodynamischer Oscillograph, der als Doppelschreiber mit je 40 mm Schreibamplitude ausgearbeitet ist. Die Verwendung dieses Oscillographen erlaubt eine verhältnismäßig hohe Registriergeschwindigkeit. (Die Verff. geben an, daß der Oscillograph bei einer Amplitude $\pm$ 20 mm eine Sinusschwingung von 60 Hz verzerrungsfrei aufzeichnet.) Der Papiertransport des Schreibers kann im Geschwindigkeitsbereich von 1—40 cm/sec in sechs Stufen variiert werden, so daß verschiedene Spektrenvergrößerungen möglich sind. Die Höchstgeschwindigkeit des Plattenvorschubs ist durch die Frequenzbegrenzung der Linearität des Oscillographen festgelegt. Die Verff. geben für den Vorschub eine Grenzgeschwindigkeit von 2,4 mm/sec an, d. h. ein 12 cm langes Spektrum kann in 1 min registriert werden. — Als Anwendungsmöglichkeiten werden besonders Spektrenvergrößerungen und Wellenlängenmessungen angegeben. Während bei einer Dispersion von 5 Å/mm für Wellenlängenbestimmungen vernünftigerweise eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,01 Å angestrebt werden kann, konnten die Verff. mit zunächst behelfsmäßigem Plattenvorschub eine mittlere Abweichung von $\pm$ 0,04 Å erreichen. Die Meßgenauigkeit für Intensitätsmessungen ist wegen der geringen Schreibbreite nur mehr gering, doch dürfte sie für viele Fälle noch ausreichend sein.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 534—541. Astrophys. Lab. Vatikanische Sternwarte, Castel Gandolfo (Italien).

Die Umwandlung eines Einzelstrahlspektrometers in ein *Gerät zur unmittelbaren Registrierung von Intensitätsverhältnissen* wird von L. M. Rientsma und J. B. Westerdijk[1] beschrieben. Die Verff. benutzen ein optisch-mechanisches „memory system", das sich durch einfachen Aufbau auszeichnet und leicht hergestellt werden kann. Das Verfahren bedient sich einer in einem ersten Arbeitsgang gewonnenen Kurve der Intensitätsverteilung im Spektrum, um bei der nachfolgenden Probenmessung die Empfindlichkeit der Anzeigeeinrichtung entsprechend zu steuern. Hierbei kann die Absorption atmosphärischer Gase oder von Lösungsmitteln ebenfalls kompensiert werden. — Zunächst wird durch eine mit der Wellenlängenverstellung synchron arbeitende Spaltverstellung für annähernde Energiegleichheit im Spektrum gesorgt. Die — vorerst noch ohne Probe — resultierende Meßspannung wird nach geeigneter Verstärkung an ein Potentiometer gelegt, das durch einen Servomechanismus gegen eine feste Bezugsspannung abgeglichen wird. Die Stellung des Schleifkontaktes wird als „Korrekturkurve" auf einer großen durchsichtigen Trommel aufgezeichnet, die sich synchron mit der Wellenlängenverstellung dreht. Während der nachfolgenden Messung der Probe wird diese Kurve von einer Photozelle mit Servomechanismus nachgefahren. Die Stellung der Photozelle regelt rückwirkend den Abgriff der Meßspannung am Potentiometer im Verstärkerausgang entsprechend dem Verlauf der Korrekturkurve. Der entsprechend dem Verlauf der Intensitätskurve variierende Teil der Meßspannung wird in einem Potentiometerschreiber registriert und ergibt somit unmittelbar die prozentuale Durchlässigkeit der Probe. H. Specker

Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey *und seine Durchführung mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion* berichtet E. Golling[2] in einer ausführlichen Untersuchung, die speziell der Frage gilt, ob sich die von Harvey angegebenen Konzentrationswerte k, bei denen das Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund 0,5 beträgt, auf Spektrographen mittlerer Dispersion (z. B. Fuess 110c) übertragen lassen. Das Harveysche Verfahren geht von der Voraussetzung aus, daß bei kleinen Beimengungen Proportionalität zwischen Linienintensität und Konzentration besteht; d. h. die Eichkurven laufen bei doppeltlogarithmischer Auftragung unter 45°, wobei die Linienintensitäten durch die genannten Konzentrationswerte k auf die des benachbarten Untergrundes bezogen werden. Die experimentelle Untersuchung zeigt nun, daß der größte Teil der Harveyschen Empfindlichkeitsfaktoren auf Spektrographen mittlerer Dispersion zu übertragen ist. Weiterhin ergab sich eine sinnvolle Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Korrekturfaktoren. Wichtig ist in jedem Fall die Beschränkung auf kleine Konzentrationen im Bereich von k bis $10\,k$, dann kann auch der Einfluß der Anionen auf das Ergebnis vernachlässigt werden.

Einen interessanten Vorschlag zur *Fehlerverringerung bei der quantitativen Spektralanalyse im Bogen durch Gewichtserteilung am Logarithmus des Intensitätsverhältnisses* macht G. Holdt[3]. Es ist bekannt, daß die Intensitäten verschiedener Spektrallinien in Parallelreihen unterschiedliche Schwankungsbreiten aufweisen, die auf die verschiedensten Ursachen zurückzuführen sind. Diese Erscheinung gibt der Verf. dadurch anschaulich wieder, daß er die zu einem Analysenlinienpaar gehörigen Y-Fehler von Zusatz- und Bezugslinie gegeneinander in rechtwinkligen Koordinaten aufträgt. Weicht die Neigung der so erhaltenen „Schwankungsgeraden" von 1 ab,

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 542—546. Koninkl. Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek und Techn. Hochsch. Delft (Holland).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 305—313. Siemens-Schuckert-W. A.G., Erlangen.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 286—297. Max-Planck-Inst. Metallforsch. Stuttgart.

so ergibt sich hieraus ein Gewichtsfaktor w, durch welchen die „einfache Y-Differenz" $\Delta Y = Y_z - Y_b$ in die „gewogene Y-Differenz" $\Delta Y_w = Y_z - w \cdot Y_b$ umgerechnet werden kann. Auf diese Weise lassen sich systematische Fehler des angewandten Analysenverfahrens erkennen und eliminieren. Es zeigt sich, daß die in Frage stehenden systematischen Fehler im Funken sehr gering sind, während sich im Bogen deutliche Gewichtsverschiebungen beobachten lassen. Möglicherweise spielt hier die Temperaturabhängigkeit der in der Entladung sich abspielenden Vorgänge, wie chemische Reaktionen, Verdampfung und unterschiedliche Besetzung der Quantenzustände eine Rolle.

In einer Diskussion verschiedener *leitprobenfreien Verfahren* geht N. W. H. Addink[1] zunächst auf das bekannte *Additionsverfahren* ein, bei dem es von besonderer Wichtigkeit ist, daß das zu bestimmende Element aus der Probe sowie aus der zugefügten Menge unter gleichen Bedingungen verdampft. Die Verdampfung und Anregung erfolgen hierbei im Lichtbogen. Einige Ergebnisse des Additionsverfahrens sowie die von den verschiedenen Autoren angewandten Anregungsbedingungen werden in Tabellen wiedergegeben. — Weiterhin wird die Methode des *inneren Standards* behandelt, die bei der Funkenanalyse von Metallen größtenteils befriedigende Resultate ergeben hat. Schließlich wird auf das Verfahren von Harvey eingegangen, bei dem die Konzentration nicht auf die Linienintensität, sondern auf das Verhältnis von Linie zu Untergrund bezogen wird. Zum Schluß geht Verf. auf die Genauigkeit spektrochemischer Analysen ein, die nicht nur nach der Reproduzierbarkeit der Spektralanalysen, sondern auch nach der Zuverlässigkeit der chemischen Testanalysen beurteilt werden muß.

H.-J. Eichhoff und E. Mainka[2] berichten *über die Genauigkeit spektrochemischer Additionsverfahren*. Zur Veranschaulichung der Grenzen solcher Verfahren werden durch Modellrechnung die möglichen Maximalfehler errechnet, wobei die praktisch wichtigen Fälle mit zwei oder vier Zusätzen zugrunde gelegt werden. Hierbei geht noch eine Konstante n ein, die zu 0,8, 1,0 und 1,2 angenommen wird. Wie an flammenspektrometrischen Na- und K-Bestimmungen zu erkennen ist, kann sie als Folge der Selbstabsorption mit der Konzentration systematisch abnehmen, während fraktionierte Verdampfung einen systematischen Anstieg der n-Werte zur Folge haben kann. Schließlich wird gezeigt, wie sich eine Unsicherheit in der Intensitätsmessung um $\pm$ 1%, $\pm$ 3% und $\pm$ 5% auswirkt.

H. Kaiser und F. Rosendahl[3] berichten über *neuere systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge*. Zunächst wird auf die bekannten Abfunkerscheinungen eingegangen und besonders auf das Flächengesetz der Abfunkkurven hingewiesen, nach welchem alle Abfunkkurven ähnlich werden, wenn die Abfunkzeit je Elektrodenoberfläche berücksichtigt wird. Im Hinblick auf die statistische Verteilung der Funken ist es verständlich, daß sich eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Abfunkkurven bei sorgfältiger Versuchstechnik ergibt. Besonders wichtig ist die Temperaturabhängigkeit der Abfunkeffekte, die an einigen Beispielen gezeigt wird. Schließlich berichten die Verff. über periodische Schwankungen der Intensitätsverhältnisse im Verlauf eines längeren Abfunkens von Berylliumbronzen, die noch nicht restlos aufgeklärt werden konnten. J. van Calker

Die photometrische Funktion von Spektralphotometern mit elektrischer Anzeige kann nach einem von G. Hansen[4] mitgeteilten Verfahren ohne Eingriff in den opti-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 703—708. Eindhoven (Holland).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 298—304. Univ. Mainz.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 265—277. Inst. f. Spektrochem. u. angew. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 410—415. Zeiss-W. GmbH., Oberkochen/Württ.

schen Aufbau geprüft werden, sofern die Anzeigegenauigkeit der zu prüfenden Geräte hinreichend groß ist. Bei Abweichungen von der Proportionalität zwischen dem Lichtstrom Φ und der Anzeige T ist der Differentialquotient $d\Phi/dT$ mit einem von T abhängigen Korrekturglied ε zu versehen: $d\Phi/dT = 1 + \varepsilon(T)$. Man bestimmt ε, indem man einen zusätzlichen konstanten Lichtstrom $\Delta\Phi$ auf den Empfänger bringt und das zugehörige ΔT bestimmt. Zehn derartige Schritte genügen, um den Verlauf des Differentialquotienten im ganzen Meßbereich festzulegen.

H. Specker

Nachdem H. Gantzckow[1] erstmalig gezeigt hat, daß durch die *Überwachung der Hochfrequenzenergie in spektrochemisch genutzten Funkenstrecken* eine Beurteilung der Gleichmäßigkeit des Funkenüberganges möglich ist, geben D. Kandler und D. Jentzsch[2] für die gleiche Aufgabe eine Schaltung an, durch die einige Mängel der Gantzckowschen Anordnung vermieden werden. Von der konzentrisch durch einen HF-Stromwandler hindurchgeführten Zuleitung zur Funkenstrecke wird eine dem Entladungsstrom proportionale Spannung über einen Kondensator dem Gitter einer Verstärkerröhre mit Exponentialkennlinie zugeführt. Die niederfrequenten Schwankungen des Anodenstromes sind nun ein Maß für die Unregelmäßigkeiten im Funken. Um sie empfindlich messen zu können, wird der Anodengleichstrom weitgehend kompensiert, und nur die Schwankungen um einen Mittelwert werden beobachtet. Erhebliche Änderungen dieses Schwankungsbereiches und Verlagerung des Mittelwertes, z. B. bei starkem Elektrodenabbrand können durch Nachstellen des Elektrodenabstandes korrigiert werden.

J. van Calker

Zum Nachweis von sehr kleinen Mengen von Elementen neben großen Mengen anderer Elemente ist die Spektrographie oft nicht geeignet, weil die „letzten Linien" des Spurenelementes zu nahe bei den Linien des Hauptelementes liegen. Dies trifft z. B. für den Nachweis von Mn neben Eisen zu, der nicht mehr gelingt, wenn mehr als die 100fache Menge Eisen zugegen ist. M. E. Heros und L. M. Amy[3] schlagen deshalb vor, die Elemente zunächst mittels *Papierchromatographie* voneinander zu trennen und dann die Flecken unmittelbar auf dem Chromatogramm systematisch abzufunken. Zur Papierchromatographie verwendet man eine möglichst konzentrierte Lösung der zu prüfenden Probe und verzichtet auf die vollständige Trennung, da diese eine bedeutende Verlängerung der Laufzeit erfordern und zu einer unerwünschten Verbreiterung der Banden führen würde. Eine vollständige Trennung ist aber im allgemeinen auch nicht notwendig; es genügt, den Gehalt an dem Hauptelement so weit zu verringern, daß seine Linien die letzten Linien der Spurenelemente nicht mehr maskieren. Man bringt auf zwei getrennte Papiere einerseits die zu untersuchende Lösung andererseits eine Vergleichslösung auf, die von jedem gesuchten Metall so viel enthält, daß es mit der üblichen chemischen Methode nachgewiesen werden kann. Nach der Entwicklung identifiziert man auf dem Vergleichschromatogramm die verschiedenen Elemente und kennt dadurch ihren Ort auf dem Chromatogramm der unbekannten Lösung. Nun entfernt man aus beiden Chromatogrammen die Zonen, die die reichlichst vorhandenen Elemente enthalten, bringt die Chromatogramme in ein geeignetes Lösungsmittel (das das ursprünglich verwendete Gemisch sein kann) und führt eine zweite Wanderung derart durch, daß in jedem Papierfragment die Gesamtmenge der verbliebenen Elemente auf dem oberen Rand vereinigt wird. Zur Erzeugung der Spektren bringt man das Papierchromatogramm zwischen die Elektroden. Es ist dabei auf einem Wagen befestigt, der sich mit solcher Geschwindigkeit gleichmäßig fortbewegt, daß das Papier durch die Funken

[1] Metall **7**, 517 (1953); vgl. diese Z. **142**, 206 (1954).
[2] Chem. Techn. **7**, 91—92 (1955), Forsch.-Inst. NE-Metalle, Freiberg (Sa.).
[3] Bull. Soc. chim. France **1955**, 367—369. Lab. Municipal, Paris.

nicht entflammt wird. Die Metalle werden zweckmäßig in Form der Chloride angewendet, weil diese die intensivsten Emissionslinien geben. — Als Anwendungsbeispiel wird der *Nachweis von Manganspuren im Eisen* beschrieben. Man bringt die Chloride auf das Papier (Whatman Nr. 4), verwendet als Lösungsmittel ein Gemisch von Aceton—Wasser—Salzsäure (87 : 5 : 8) und chromatographiert 24 Std aufsteigend. Eisen sammelt sich an der Lösungsmittelfront. Mangan wandert langsamer (R_f bis herab zu 0,29). Zweimalige Chromatographie genügt zur Trennung. Man kann so Mn neben der 20000fachen Menge Fe sicher, neben der 40000fachen Menge nicht mehr zuverlässig nachweisen. A. Kurtenacker

Flammenphotometrie. P. Porter und G. Wyld[1] beschäftigen sich mit der Beseitigung von Störungen in der Flammenphotometrie. Es wurden folgende Störungen behandelt: Überlappung der Spektren, Strahlungsstörungen und Störungen durch Anionen oder Säuren. Fehler, die durch Überlappung von Spektren entstehen, z. B. bei Ca und Na, werden durch Arbeiten mit einem möglichst kleinen Spalt des Spektralapparates vermindert. Durch Bestimmung des Untergrundes der störenden Spektrallinie und Subtraktion dieses Wertes vom Gesamtwert kann der Fehler ganz ausgeschaltet werden. Strahlungsstörungen beruhen auf anderen Gegebenheiten. Die Strahlungsintensität von Natrium steigt z. B. in Gegenwart von Kalium oder Lithium an, obwohl diese Elemente selbst im Bereich der Natriumlinie keine Strahlung zeigen. Man nimmt an, daß nur nichtionisiertes Natrium in der Flamme bei 589 mμ strahlt. Bei Anwesenheit von Kalium wird die Ionisation von Natrium unterdrückt und somit steigt die Strahlung an. Die Größe dieses Effektes ist jedoch nicht proportional der Menge des Störelementes, sondern nähert sich bei hohen Konzentrationen des Störelementes einem Grenzwert. So kann man, wenn man von vornherein einen größeren Überschuß des Störelementes hinzugibt, die Störung ausschalten. In Analogie zum Säure-Basepuffer redet man in einem solchen Falle von einem Puffer. Man braucht nun nicht unbedingt mit dem Störelement selbst zu puffern, sondern kann zu diesem Zweck auch ein anderes Element verwenden. So puffert z. B. Lithium die Störungen durch Kalium bei der Natriumbestimmung ab. Da Lithium als innerer Standard benutzt wird, wird dieses Element mit Vorliebe verwandt. Bei den Störungen durch Anionen oder Säuren muß die Art des Brenners berücksichtigt werden. Man unterscheidet Brenner mit einer Sprühkammer und Brenner, bei denen der Sprühstrahl direkt in die Flamme geführt wird. Bei Brennern des ersten Typs kann man den Anioneneffekt auf die Dampfdruckerniedrigung zurückführen, die die Flüssigkeit bei Anwesenheit von Anionen erleidet. Zugabe von Lithium, die ja auch eine Dampfdruckerniedrigung hervorruft und wieder gleichzeitig als innerer Standard wirkt, verringert den Anioneneffekt. Wird die Flüssigkeit direkt in der Flamme zerstäubt, so sollte man keinen Anioneneffekt erwarten. Es werden aber auch hier verhältnismäßig starke Anioneneinflüsse beobachtet, die wohl auf eine Reaktion zwischen Natrium und Anionen in der Flamme zurückzuführen sind und die bei der homogeneren, kälteren Flamme der Brenner mit Kammerzerstäuber nicht in dem hohen Maße auftreten. Es ist offensichtlich, daß eine Zugabe von Puffer in diesem Falle keine Abhilfe schafft. H.-F. Kurandt

Durch die Verwendung alkoholischer Lösungen bei der *flammenphotometrischen Bestimmung von Ca und Mg* erzielt A. Fink[2] eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit und Genauigkeit; in der untersuchten homologen Reihe Methyl- bis Octylalkohol tritt mit steigender Verbrennungswärme eine stärkere Linienemission auf. In wasserfreier amylalkoholischer Lösung geben Ca und Mg einen maximalen

[1] Analyt. Chemistry **27**, 733—736 (1955). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 314—328, Österr. Stickstoffwerke AG, Linz/Donau.

Effekt, d. h. gegenüber einer wäßrigen Lösung eine Erhöhung des Photostroms um das Dreifache. Eine Überprüfung des Zusammenhangs zwischen der Emission von $Ca(NO_3)_2$ in den 4 isomeren Butanolen und ihren physikalischen Eigenschaften zeigt nur bei den Siedepunkten und den Oberflächenspannungen einen konformen Verlauf, wahrscheinlich wegen des Einflusses auf den Versprühvorgang. Ca-nitrat und auch $CaCl_2$ lösen sich bis zu großen Konzentrationen quantitativ in Isoamylalkohol, nicht jedoch $CaSO_4$ oder $CaCO_3$. Letztere lassen sich durch Abrauchen mit Salpetersäure oder Salzsäure ebenfalls quantitativ erfassen. Die Eichkurven für Ca-Mengen von 0,01—25 mg/10 ml Lösung (soviel sind für eine photometrische Messung mindestens erforderlich) sind für 616 mμ angegeben. Die Methode ist durch anwesende Na- oder K-Gehalte nicht gestört, da diese als Nitrate oder Chloride nicht gelöst werden (Li-nitrat ist jedoch gut löslich). In Isoamylalkohol praktisch unlöslich sind weiter Na_2SO_4, Na_2CO_3, K_2SO_4 und K_2CO_3. — Mg-nitrat kann unter den gleichen Bedingungen bestimmt werden, auch $MgCl_2$. Allerdings sind die Intensitäten der emittierten Linien (384, 386 und 419 mμ) nicht so groß wie bei Ca. Bei der Verwendung von Interferenzfiltern stört Ca die Mg-Bestimmung. Durch Überführung in die Sulfate und Verwendung eines Gemisches von 80 Vol% Isoamylalkohol + 20 Vol % Schwefelsäure (1:1) wird die Störung beseitigt, da hierin $MgSO_4$ gut löslich ist, während $CaSO_4$ praktisch ungelöst bleibt. Erfaßbare Mengen sind 1—15 mg Mg/10 ml Lösungsvolumen. — Die Methode ist zur Bestimmung kleinster Mengen $Ca(NO_3)_2$ in technischen Produkten sehr gut geeignet. Die Reproduzierbarkeit liegt bis 1% bei $\pm$ 0,02% $Ca(NO_3)_2$. Für Mg liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger. — Zu den Messungen wird das Lange-Flammenphotometer, Modell II verwendet, das für das Versprühen alkoholischer Probeflüssigkeiten (zur Vermeidung der Entflammung und der Geruchsbelästigung durch höhere Alkohole) umgebaut ist (Skizzen im Original). Der Luftdruck beträgt 0,4 atü, der Gasdruck für die Acetylenzufuhr 30—40 mm Wassersäule. H. Specker

Ultrarotspektroskopie. Nach V. C. Farmer[1] zeigen die UR-Spektren nach der Methode von Schiedt[2] (Alkalihalogenidpreßlinge) bei Verbindungen mit Hydroxylgruppen (Säuren, Phenole und Alkohole) Abweichungen von den UR-Spektren, die auf anderem Wege gemessen werden. Besonders bei den fein und längere Zeit gemahlenen Alkalihalogenpreßlingen treten diese beobachteten Unterschiede auf, ferner wenn die Probe vor dem Preßvorgang erhitzt wird. Diese Effekte lassen sich durch Oberflächenadsorption deuten, die eine Beeinflussung der OH-Schwingungen verursacht. Bei höherer Konzentration des zu messenden Stoffes im Preßling ist der Einfluß weniger stark; ebenso sind die Ergebnisse mit Kaliumbromidpreßlingen besser als mit anderen Alkalihalogeniden. Eine eingehende Deutung und Auswertung dieser Unterschiede wird nach Vorliegen weiteren Versuchsmaterials erfolgen.

An der inneren Oberfläche hochporöser, glasartiger Kieselgele (Porendurchmesser 30—60 Å) lassen sich nach A. N. Terenin, N. G. Jaroslavsky, A. W. Karjakin und A. I. Sidorova[3] *isolierte Hydroxylgruppen neben adsorbiertem und capillarkondensiertem Wasser* an Hand *charakteristischer Ultrarot-Adsorptionsbanden* nachweisen, wenn man die Gele bei etwa 500° C im Vakuum ausgeheizt hat. Die OH-Oberschwingung (1,365 μ) liegt im Bereich hoher Durchlässigkeit, während die zugehörige Grundschwingung nur bei geringen Schichtdicken (0,1—0,7 mm) zugänglich ist. Die Adsorption von Fremdmolekeln, z. B. Phenol, Pyridin, Anilin, Äthyl-

[1] Chem. and Ind. **1955**, 586—587. Macaulay Inst. Soil Res., Craigiebuckler, Aberdeen (Schottland).

[2] Schiedt, U., und H. Reinwein, Z. Naturforsch. **7b**, 270 (1952).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 467—470. Shdanow-Inst. Univ. Leningrad.

benzol, Ketonen, Aldehyden, Methanol, bringt bemerkenswerte Änderungen in den Spektren der adsorbierten Substanzen und des Kieselgels hervor, denen in vielen Fällen (Ketone, Aldehyde, Phenol, Äthylbenzol, Methanol) Wasserstoffbrückenbindungen zugrunde liegen. Gegenüber Pyridin, Anilin usw. zeigen die OH-Gruppen nach Ausweis der UR-Spektren sauren Charakter. Methanol wird außerordentlich fest adsorbiert; eine Reaktion unter Bildung von Methoxylgruppen ist nicht ausgeschlossen. Flüssiger Stickstoff und flüssiger Sauerstoff verschieben die OH-Oberschwingung zu niederen Frequenzen; nach dem Ausheizen treten sie in ihrer ursprünglichen Lage auf. In allen Spektren treten außerdem die Eigenfrequenzen der adsorbierten Substanzen auf, sie sind gegenüber denen der dampfförmigen oder inert gelösten Substanzen um 1—2% verschoben. Die Spektren wurden im nahen Ultrarot mit einem registrierenden Glasprismen-Autokollimationsspektrographen bei Schichtdicken von 4—5 mm gemessen, im fernen Ultrarot mit einem Autokollimationsspektrographen mit Lithiumfluoridprisma bei Schichtdicken von 0,1—0,7 mm. — Die Methode kann für spektralanalytische Zwecke von Nutzen sein, da sie die selektive Anreicherung einer verdünnten Substanz ermöglicht.

Absorptionsmessungen im nahen Ultrarot lassen sich in einfacher Weise mit neueren UV-Spektralphotometern ausführen. M. P. Groenewege und H. A. van Vucht[1] untersuchten die analytische Anwendbarkeit dieses Spektralgebietes mit einem Beckman-Spektralphotometer DU. — Die geringe Extinktion der hier auftretenden Ober- und Kombinationstöne erlaubt Messungen bei 1 cm Schichtdicke; in CCl_4 und CS_2 stehen gut durchlässige Lösungsmittel zur Verfügung, so daß feste Proben z. B. in 10%iger Lösung bei 10 cm Schichtdicke untersucht werden können. — Der apparativ gegebene Meßbereich (8000—15000 Å) umfaßt nahezu ausschließlich zweite und höhere Ober- und Kombinationstöne von X-H-Valenzschwingungen mit X = C, N, O. Obertöne gleicher Ordnung von anderen Grundschwingungen liegen wesentlich langwelliger; die höheren Ordnungen stören aber nicht wegen ihrer stark abnehmenden Intensität. Hierdurch gewinnen die Spektren an Übersichtlichkeit. Verff. zeigen an einigen Beispielen, daß sich z. B. aliphatische (12100 Å) und aromatische (11500 Å) Gruppen durch ihre 3ν-CH-Schwingung leicht unterscheiden lassen, ebenso OH-Gruppen (9900 Å) und NH-Gruppen (10150 Å), CH_2- und CH_3-Gruppen. — Die Beeinflussung der Bandenlage durch benachbarte Gruppen wird am Beispiel der aliphatischen 3 ν-CH-Schwingung in Äther, Dioxan, Aldehyden usw. gezeigt, NH-Schwingungen werden in einigen Aminen und Heterocyclen untersucht; das NH_4^+-Ion zeigt keine Absorption im untersuchten Bereich. Da die Elektroneneigenabsorption auch in dunkel gefärbten Kunststoffen erst unterhalb 8000 Å beginnt, können solche Proben (z. B. Novolack C) bei hinreichender optischer Homogenität ebenfalls untersucht werden. — Quantitative Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen, deren Absorption nicht durch fremde Gruppen gestört ist, ergeben, daß ein leidlich konstantes Inkrement der Extinktion je CH-Bindung eingesetzt werden kann. Es beträgt etwa $110—140 \cdot 10^{-3}$ für die aromatische (11500 Å) und etwa $75—90 \cdot 10^{-3}$ für die aliphatische (12100 Å) 3 ν-CH-Valenzschwingung. Auf Grund dieser Kenntnis schlagen Verff. vor, aus dem Verhältnis der Maximalextinktionen der aromatischen und der aliphatischen 3 ν-CH-Schwingungen [= VARAL-Index (Abkzg. aus den Anfangsbuchstaben)], z. B. die Menge aromatischer CH-Gruppen in Benzingemischen zu ermitteln. Der Index variiert nur wenig mit Molekulargewicht und Druck; er beträgt z. B. für Toluol 2,2, für Xylol 1,1 und für Mesitylen 0,7. Verff. erwähnen seine Anwendung zur Überwachung von Hydrierungen, beim Abtreiben von Waschöl und ähnlichen Aufgaben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 471—480. Staatsmijnen in Limburg, Centraal Lab. Geleen (Niederlande).

Nach E. Fahr und W. P. Neumann[1] erhält man haltbare *Kaliumbromidpreßlinge für die Ultrarotspektroskopie*, die lange Zeit klar und bis herunter zu 1 μ durchlässig bleiben, wenn man 3—15 mg der zu untersuchenden Substanz in einem mit Stahlkugeln (3 mm⌀) beschickten Vibrator 10—15 min lang zerkleinert und davon 0,6—2,5 mg zu 750 mg Kaliumbromid wägt, welches zuvor 48 Std lang in der Achatmühle gemahlen und scharf getrocknet wurde. Man vermischt die Substanzen 5—15 min lang mit Hilfe eines Vibrators und preßt das Gemenge 1—2 min lang im Vakuum bei einem Druck von 10000—11000 kg/cm² zu Scheiben von 22 mm ⌀ und 0,7 mm Dicke. „Störstellen" in den Preßlingen verursachen rasche Eintrübung. Bei der Verarbeitung wärmeempfindlicher Substanzen im Vibrator muß dessen Schwingkopf gekühlt werden. Mit derartigen Preßlingen wurden einwandfreie Spektren von zahlreichen, zum Teil recht empfindlichen Substanzen — Uracil-, Homopurin- und Triazolderivaten, Diazoverbindungen und perchlorierten Verbindungen — erhalten.

Zur quantitativen Ultrarotanalyse von Substanzen, die in den in der Ultrarotspektroskopie gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht oder nur wenig löslich sind, verwenden H. Kamada und S. Tanaka[2] *Aufschlämmungen in flüssigem Paraffin (Nujol)*. Am Beispiel der Analyse von *1,5-Dinitronaphthalin* und *1,8-Dinitronaphthalin* wird gezeigt, daß man unabhängig von der Schichtdicke lineare Eichkurven aufstellen kann, welche das prozentuale Mischungsverhältnis beider Komponenten in Abhängigkeit von der Höhe ihrer Schlüsselbanden darstellen. Im vorliegenden Falle wurde für das 1,5-Dinitronaphthalin die Bande 11,24 μ, für das 1,8-Isomere die Bande 11,96 μ benutzt. Das prozentuale Mischungsverhältnis x der Komponenten wird gegen den Ausdruck $y = B/B - A$ aufgetragen, wobei B die Höhe der Bande 11,96 μ, A die der Bande 11,24 μ ist. Dann erhält man eine Eichgerade von der Form $y = 0{,}9055 + 1{,}5743\,x$. Für das 1,5-Dinitronaphthalin wird bei Konzentration von 30—50% eine Standardabweichung von $\pm$ 2% angegeben. Mononitronaphthalin wird vor der Messung mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Das Verfahren wurde an technischen Produkten überprüft. H. Specker

A. K. Presnell[3] beschreibt einen einfachen Mörser zur raschen und gründlichen Zerkleinerung von *Mineral-Öl-Mulls* für die Ultrarotspektroskopie.

F. Pristera und A. Castelli[4] berichten über eine Methode zur Bereitung von *Ultrarot-Gasstandarden von Äther und Alkohol* unter Benutzung einer Mikrowägepipette. Die Methode dürfte für die Untersuchung von flüchtigen Substanzen wie z. B. für die vielen organischen Solventien anwendbar sein, die weitgehende praktische Verwendung gefunden haben. A. Kurtenacker

UV-Spektrophotometrie. Über den Gebrauch einer *heizbaren 50 cm-Gasküvette* in der UV-Spektrophotometrie berichten W. F. Hamner, N. Hadden und W. M. Padgett II[5]. Die Küvette ist aus Quarzglas hergestellt, hat einen Durchmesser von etwa 3,8 cm, eine Länge von 25 cm und kann über Schliffe zur Evakuierung und Füllung mit einer entsprechenden Vakuumanlage verbunden werden. Die Anordnung ist so gewählt, daß der Strahlengang unabhängig vom Brechungsindex des in der Küvette vorhandenen Gases ist. Die Küvette ist mit einem elektrischen Bandheizleiter umwickelt, der von 25—200° C regelbar ist. Das Ganze steckt in einem Metallrohr, das von einer Kupferkühlschlange umschlossen ist. Durch die

[1] Angew. Chem. **67**, 277 (1955). Univ. Würzburg.
[2] Jap. Analyst **4**, 71—73 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)
[3] Analyt. Chemistry **27**, 571—572 (1955). The Andrew Jergeno Co., Cincinnati, Ohio.
[4] Analyt. Chemistry **27**, 457—459 (1955). Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA).
[5] Analyt. Chemistry **27**, 747—749 (1955). Monsanto Chem. Co., Texas City, Tex.

Wasserkühlung wird die nichterwünschte Erwärmung des Photometers verhindert. Zur Eichung der Apparatur werden Proben in geeigneten Gefäßen bei konstanten Temperaturen und Drucken an die vorher evakuierte Küvette angeschlossen, und die Messung wie gebräuchlich bei den verschiedenen Wellenlängen vorgenommen. Es wurde ein selbstregistrierendes Cary-Spektrophotometer verwendet. Ferner wird über das Einbringen von Flüssigkeiten in das evakuierte System durch ein Spezialproberöhrchen berichtet. In einem seitlichen Ansatz befindet sich eine Fritte (aus Glas) die mit Hg abgedeckt wird. Durch eine Spezialcapillarpipette wird die einzubringende Flüssigkeit unter das Hg gebracht und gelangt somit durch die Fritte zur Verdampfung. Es werden als Beispiele Absorptionskurven von Naphthalindampf und eine Eichkurve von derselben Substanz von 0—36° C und 0—0,250 mm Hg-Druck, sowie eine Eichkurve von reinem Benzol und Benzol in Cyclohexan nach der Capillarpipettenmethode gebracht. H. Pohl

Röntgenspektroskopie. Ein Verfahren zur *röntgenspektroskopischen Punktanalyse* heterogener Proben beschreiben R. Castaing und A. Guinier[1]. Das Analysengerät[2] (Abbildung im Original) besteht im wesentlichen aus einer Kombination von Elektronenmikroskop und Röntgenspektrographen. Das im Elektronenmikroskop erzeugte Elektronenbündel wird scharf auf die zu untersuchende Flächenpartie der als Anode geschalteten Probe fokussiert. Beim Auftreffen tritt eine Röntgenstrahlung auf, die unter einem Winkel von $\sim 90°$ zum Elektronenbündel in einem Röntgenspektrographen untersucht wird. Da der zum Röntgenspektrum beitragende Substanzanteil sehr klein ist (Größenordnung $\sim 1\ \mu^3$), ist es möglich, bei geeigneter Probenanordnung die Probe systematisch abzutasten und ein Bild von der topologischen Verteilung der einzelnen Komponenten zu erhalten bzw. die Zusammensetzung einzelner Kristallite gesondert zu bestimmen. Das Verfahren wird in der Legierungsanalyse verwendet und ist im allgemeinen nur bei elektrisch leitenden Untersuchungssubstanzen verwendbar. Durch Bedampfen mit einer dünnen Al-Schicht ist es jedoch auch möglich, nichtleitende Phasen zu untersuchen. Als Analysenbeispiel wird über die *Untersuchung einer Cu-Zn-Legierung* berichtet; eine ausführliche Beschreibung des Analysengerätes findet sich bei Castaing[2].

E. Lüscher[3] gibt einen zusammenfassenden Bericht über die *Verwendung des Röntgenstrahlenquantometers für analytische Zwecke.* Der schematische Aufbau verschiedener Spektrometertypen (mit flachem und gebogenem Analysatorkristall, sowie mit mehreren Auffängern und Vergleichsstandard) wird beschrieben und das Blockschaltdiagramm einer solchen Anlage angegeben. Folgende Beispiele für Analysenmöglichkeiten werden diskutiert: Bestimmung von V, Cr, Co, Ni, Nb, Mo, Te, Ta, W, U in großen Mengen C, Al, Ni, Zu, W u. Pb; die Durchführung einer Bestimmung von Bleitetraäthyl und Äthylendibromid in Benzin wird beschrieben.
F. Weigel

Über die refraktometrische Analyse ternärer Systeme berichten B. V. Ioffe und A. G. Moračevskij[4]. Die Analyse ternärer Systeme wird gewöhnlich durch Bestimmung der Brechungsindices unter Hinzuziehung von Dichtebestimmungen durchgeführt. Bei geringen zur Verfügung stehenden Stoffmengen stößt die Dichtebestimmung jedoch auf Schwierigkeiten. Die Verff. zeigen nun, daß man mit refraktometrischen Bestimmungen allein auskommen kann, da zur Bestimmung der

[1] Analyt. Chemistry **25**, 724—726 (1953). Univ. Toulouse und Paris (Frankreich).
[2] Castaing, R.: Application des sondes electroniques à une méthode d'analyse partielle. Office National d'Études et Recherches Aeronautiques, Paris 1952.
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 696—702. Univ. Lausanne (Schweiz).
[4] Ž. anal. Chim. **10**, 3—13 (1955) [Russisch]. Ždanow-Univ. Leningrad.

Zusammensetzung aller 3 Komponenten auch 3 Gleichungen vorliegen: die Gleichung der Additivität, die der Abweichung der partiellen (spezifischen?) Dispersion von der Additivität, endlich die Summengleichung der Konzentrationen (= 1). In der Praxis können Analysen ternärer Systeme mit einer gewissen Genauigkeit nur dann ausgeführt werden, wenn 2 der 3 Komponenten zur Gruppe der hochdispersen ($\omega_{FDC} > 27$) oder niederdispersen ($\omega_{FDC} < 22$) Verbindungen gehören, die letzte Komponente zur restlichen Gruppe. An Beispielen wird gezeigt, daß Systeme vom Typ *aromatischer Kohlenwasserstoff-Naphthen-Paraffin* bei sorgfältiger Arbeit mit dem PULFRICH-Refraktometer mit einem Höchstfehler von 1% bestimmt werden können. — Für Systeme mit stärkeren Abweichungen von der Additivität wird eine zusätzliche Extraktion einer der Komponenten empfohlen und vor und nach der Extraktion wird die Brechung gemessen. Die Systeme *Benzol-Cyclohexan-aliphatischer Alkohol* (Propyl-, Isopropyl-, Isobutylalkohol) wurden vom Alkohol durch Schütteln mit 75—80%iger Schwefelsäure befreit. Die Berechnung der refraktometrischen Messungen vor und nach der Extraktion ergab eine Ermittlung der Zusammensetzung bis auf 0,2%. — Beide Verfahren erfordern nur refraktometrische Messungen, die bei rascher Ausführung nur 0,2—0,5 ml des Analysengemisches beanspruchen. Außer den Alkoholen werden durch 80%ige Schwefelsäure (10faches Volum) extrahiert: Dioxan, Methyläthylketon, Acetonylaceton, Mesityloxyd, Essigsäure, Diäthylacetamid, Diäthylnitrosamin, Anilin, Butylidenbutylamin.

A. VON WILPERT

Polarographie. R. KALVODA, O. MACH und J. DOLEŽAL[1] haben ihre früher beschriebene *oscillographisch-polarographische Analysenmethode*[2], die in der gleichzeitigen Aufnahme von dV/dt — V-Kurven der Analysenprobe und einer Vergleichsprobe mit einem Oscillographen besteht, dadurch verändert, daß der dort beschriebene Relaisumschalter für den wechselweisen Anschluß beider Elektrodenpaare an die Bildröhre nun durch einen elektronischen Umschalter mit einem durch die verwendete Frequenz synchronisierten Multivibrator ersetzt wurde. Schaltung und Arbeitsweise dieses Umschalters werden ausführlich beschrieben. Trotz des größeren Aufwands wird jedoch keine besondere Verbesserung festgestellt. Gleichmäßiges Tropfen beider Tropfelektroden wird durch einen mechanischen Tropfabreißer gewährleistet.

W. J. P. NEISH[3] macht auf die interessante Beobachtung aufmerksam, daß bei der *Polarographie von Phenylglyoxylsäure* in 0,1 n Salzsäure die Reduktionsstufe bei $E^1_{\ 2} = -0{,}41$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, deren Höhe bis zu einem Gehalt von 0,03 mg/ml der Konzentration proportional ist, bei Gegenwart von 0,1—1 mg/ml dl-Mandelsäure, Phenylessigsäure, Hippursäure oder Benzoesäure bis zu 50% an Höhe verliert. Bei kleineren Gehalten findet eine geringere Beeinflussung der Stufenhöhe statt. Die Ursache ist noch ungeklärt.

K. CRUSE

Die Bestimmung der isotopischen Massen und Häufigkeiten mit Hilfe der Massenspektrometrie beschreibt A. O. NIER[4]. Nach der Besprechung älterer Gerätetypen wird für die genaue Messung der relativen Häufigkeiten ein Gerät mit zwei Auffängern und Verstärkern empfohlen. Besonders vorteilhaft ist ein Gerät mit Doppelfokussierung, da dadurch die Auflösung und damit auch die Meßgenauigkeit ganz erheblich verbessert werden kann. Mit Hilfe von Sekundärelektronenver-

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 499—501 (1955). Univ. Prag.

[2] R. KALVODA, und J. MACKŮ: Chem. Listy **48**, 378 (1954); vgl. diese Z. **143**, 283 (1955). — Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 254 (1955).

[3] Naturwissenschaften **42**, 257—258 (1955). Univ. Edinburgh (Schottland).

[4] Science (Lancaster, Pa.) **121**, 737—744 (1955). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

vielfachern an Stelle der normalen Auffänger kann die Empfindlichkeit derartiger Instrumente soweit gesteigert werden, daß noch Isotope mit einer Häufigkeit von nur 1:1 Million gut gemessen werden können. Das neue NIERsche doppeltfokussierende Massenspektrometer hat ein elektrisches Zylinderfeld von 90°, dem ein Magnetfeld von 60° nachgeschaltet ist. Ein einfachfokussierendes kleines Hilfsspektrometer ist in dem gleichen Magnetfeld wie das Hauptspektrometerrohr angeordnet und bewirkt die automatische Regelung des gesamten Systems. Die Auflösung dieses Gerätes liegt bei etwa 1:9000. — Durch genaue Bestimmung der isotopischen Häufigkeit und der isotopischen Massen ist es möglich, die chemischen Atomgewichte ziemlich genau zu berechnen. Die genaue Bestimmung des chemischen Atomgewichtes leidet bei der Festsetzung von O = 16,000 daran, daß erstens geringe Verschiebungen der isotopischen Zusammensetzung die gefundenen Atomgewichte erheblich beeinflussen können. So ist z. B. der ^{18}O-Gehalt in Erzen und Wasser um rund 4% geringer als der des Sauerstoffs der Luft. Zweitens ist die Genauigkeit der Messung der Isotopenmassen noch nicht ausreichend. Gegenwärtig sind Geräte mit einer Unsicherheit von 1:200000 in Gebrauch. Drittens reicht in den meisten Fällen die Genauigkeit der Bestimmung der isotopischen Häufigkeit nicht aus. Und viertens schwankt die isotopische Zusammensetzung der Elemente je nach der Herkunft der zur Untersuchung gelangenden Probe. Im allgemeinen ist jedoch die Übereinstimmung von chemisch und physikalisch bestimmtem Atomgewicht recht gut. J. RASCH

Quecksilberzelle zur kathodischen Trennung von Elementen. D. P. LAZAREVIĆ[1] verwendet eine neue Draht-Kathodenzelle, in der das Quecksilber an einem senkrecht gespannten, 8 cm langen und 1 mm starken Nickeldraht als Kathode mit 2,5 cm² Oberfläche herabrieselt und auf diese Weise eine stete Erneuerung der Oberfläche erfährt. Die in Abb. 1 wiedergegebene Zelle zeichnet sich durch einfache Bedienung aus, ermöglicht die Elektrolyse von nur wenigen Millilitern und ist in ihrer Wirkung beispielsweise mit der MELAVEN-Zelle[2] bei 0,24 A/cm² durchaus vergleichbar, wie an Elektrolysen von Lösungen mit 10^{-3} bis 10^{-4} g/ml Cu, Cd, Ni und Zn in 1 n Schwefelsäure belegt wird. Die neue Zelle eignet sich insbesondere zur Entfernung von Mangan. Nach 60 min Elektrolyse mit 0,8 A/cm² ist in einer Lösung von 4 mg Mn in 8 ml 1 n Schwefelsäure auch neben 120 mg Aluminiumsulfat kein Mangan mehr nachweisbar. K. CRUSE

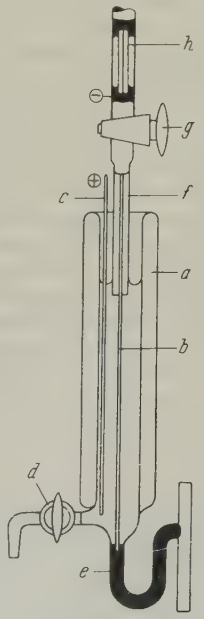


Abb. 1. Draht-Kathodenzelle nach LAZAREVIĆ. *a* Zellgefäß, *b* Ni-Draht, *c* Platinblechanode, *d* Lösungsabfluß, *e* Quecksilberüberlauf, *f* Capillare, *g* Hahn zur Capillare, *h* Capillare zur Regelung des Quecksilberstroms

Potentiometrische Titrationen. J. DÉVAY und M. TRIZNYAI[3] arbeiteten ein *neues potentiometrisches Titrationsverfahren* aus, indem sie zur Messung die zweite

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 363—367 (1955). Inst. of Nuclear Sciences, Belgrad, (Jugoslavien).

[2] MELAVEN, D.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **2**, 180 (1930).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 134—135 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Univ. Budapest.

Ableitung der Funktion $e = f(v)$ nach v benützen, wodurch die übliche Ablesung der Galvanometer*ausschläge* durch die Beobachtung der *Richtungsänderung* des Stromstoßes ersetzt wird. In dem die Indicator- und die Bremselektrode verbindenden Stromkreis ist außer einem empfindlichen Galvanometer ein Widerstand, ein 6 μF Ölkondensator von geringer Durchlässigkeit und ein Stromschlüssel eingebaut. Die Maßlösung wird in gleichen Anteilen zu der Lösung gegeben und nach jedem Anteil nach Schließen des Stromkreises die Richtung des Galvanometerausschlages beobachtet. Im Äquivalenzpunkt schlägt das Galvanometer in entgegengesetzter Richtung aus. Die Genauigkeit hängt von der Größe der zugegebenen Lösungsanteile ab, doch ist die Genauigkeit auch durch die Durchlässigkeit des Kondensators und Empfindlichkeit des Galvanometers begrenzt, auch darf die Kapazität des Kondensators nicht zu groß sein. Der Widerstand dient bloß zum Schutz des Galvanometers. Zur Prüfung der Methode wurde Chlorid mit Silbernitrat und Eisen(II) in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat in 0,1 und 0,01 n Lösung titriert. Der Endpunkt kann auf 0,1 ml genau bestimmt werden. Den Vorteilen der Methode steht als Nachteil gegenüber, daß stets gleiche Anteile der Maßlösung zugegeben werden müssen und die Genauigkeit der Endpunktserfassung von der Größe der Anteile abhängig ist. J. Plank

S. K. Sinha[1] hat über die *potentiometrische Titration von Säure, Chlorid und Sulfat an Membranelektroden aus Ionenaustauscherharz* berichtet, deren Herstellung und Verwendung bereits früher[2] beschrieben wurde. Die Messungen, die eine Parallele zu den Versuchen von H. P. Gregor und K. Sollner[3] darstellen, (an Kollodium-Membranelektroden), haben ergeben, daß die Titration von Salzsäure (0,1 n) mit Natronlauge an IONAC C-200, und noch besser an RF-Harzen, gut durchführbar ist, insbesondere wenn das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten des H^+ und des Na^+ für die verwendete Membranelektrode berücksichtigt werden kann. — Die RF-Harz-Membranelektrode arbeitet nicht reversibel. — Leichter auswertbar sind die L-förmigen Titrationskurven bei Chloridbestimmung mit Silbernitrat an Membranelektroden aus IONAC A-300, die zuvor mit Chlorid gesättigt werden. Die Titration gelingt auch bei Anwesenheit von Sulfat. An mit Sulfat gesättigten Amberlite IRA-400-Membranelektroden kann Sulfat besonders gut mit Bariumacetat bestimmt werden. Es kommen vornehmlich Titrationen verdünnter Lösungen in Frage. K. Cruse

p_H-Messung. Über den *Alkalifehler der Glaselektrode* berichtet N. Landqvist[4] in einer theoretischen Arbeit, deren Berechnungen auf Gleichungen von D. O. Jordan[5] und M. Dole[6] beruhen. Wie diese Autoren nimmt Verf. an, daß in statistischer Verteilung z. B. Natrium-Ionen in der Lösung und der Oberfläche des Kieselsäurenetzwerks der Glaselektrode vorliegen. Im Gegensatz zu anderen setzt Verf. jedoch noch die gegenseitige Beeinflussung der Natrium-Ionen in der Kieselsäureoberfläche in Rechnung und kommt so zu einer besseren Erklärung der experimentell gefundenen Kurven. — Ein Verfahren zur Korrekturbestimmung bei p_H-Messungen in Lösungen mit Kationen unbekannter Aktivität wird anschließend beschrieben. Man mißt den p_H-Wert mit 2 Glaselektroden mit unterschiedlichem, aber bekanntem

[1] J. Indian chem. Soc. **32**, 35—38 (1955). Presidency College, Calcutta (Indien).
[2] Sinha, S. K.: J. Indian chem. Soc. **30**, 529 (1953); **31**, 572, 577 (1954).
[3] J. physic. Chem. **58**, 409 (1954); vgl. diese Z. **145**, 200 (1955).
[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, 595—612 (1955). Rydboholms A. B., Rydboholm (Schweden).
[5] Trans. Faraday Soc. **34**, 1305 (1938); vgl. diese Z. **118**, 330 (1939/40).
[6] Trans. Electrochem. Soc. **72**, 107 (1937); vgl. auch diese Z. **118**, 330 (1939/40).

Alkalifehler und bestimmt die Alkaliaktivität aus einem vorher mit Eichlösungen aufgenommenen Diagramm (Differenz der beiden p_H-Werte/Alkaliaktivität).

K. Brodersen

Säulenchromatographie. E. W. Malmberg[1] untersucht den *Einfluß der Teilchengröße auf die chromatographische Aktivität der Kieselsäure.* Als Kriterien für die Wirksamkeit werden die Trennungen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Formaldehyd und Acetaldehyd sowie von Glyoxal und Methylglyoxal verwendet. Die Versuche ergaben, daß die Brauchbarkeit von Kieselsäure mit guten Adsorptionseigenschaften durch feine Vermahlung weiter gesteigert werden kann. Um bei dem sehr feinteiligen Material eine genügende Durchlaufgeschwindigkeit durch die Säule zu erhalten, ist eine Beimischung von Celite 535 zweckmäßig. Verf. empfiehlt folgendes *Verfahren.* Die käufliche Kieselsäure „für chromatographische Zwecke nach L. L. Ramsay und W. I. Patterson[2]" wird 8—10 Std auf einer Kugelmühle gemahlen, dann wird mit 0,5 Teilen Celite 535 gemischt und 4 Std auf 200° C erhitzt. Mit diesem Adsorbens wurden sehr gute Trennungen bei einer großen Anzahl organischer Verbindungen erzielt.

D. Sorcina[3] beschreibt einen *Fraktionssammler für die Säulenchromatographie*, bei welchem das Siphonprinzip angewendet wird, um Fraktionen von gleichem Volumen zu erhalten. Der Wechsel von einer Röhre zur nächsten wird elektronisch gesteuert. Die verhältnismäßig einfache und wenig kostspielige Anordnung wird an Hand von mehreren Abbildungen erläutert. A. Kurtenacker

Die Abhängigkeit des R_f-Wertes von der Zusammensetzung des Elutionsmittels bei der Adsorptionschromatographie an Silicagel und an Calciumhydroxyd haben P. B. Moseley, A. L. LeRosen und J. K. Carlton[4] untersucht. Als Lösungsmittel wurden verwendet: Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äthylbenzol, Chloroform, Äther, Chlorbenzol, Methanol, Essigsäure, Äthylacetat, Aceton und Nitrobenzol. Die Untersuchung der Elutionswirkung dieser reinen Lösungsmittel auf an Kieselgel oder Calciumhydroxyd adsorbierte Stoffe, wie Triäthylamin, Phenol, Anilin, Äthanol, Propionsäure, Aceton, Nitropropan und Nitrobenzol ergibt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten und der Elutionskraft eines Lösungsmittels. Verff. betrachten die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung als einen maßgeblichen Faktor für die Elutionswirkung. Die Untersuchung der Elutionswirkung auf an Kieselgel adsorbiertes o-Nitroanilin ergibt bei Lösungsmittelgemischen aus Petroläther und Butyläther eine nahezu lineare Abhängigkeit der Wirkung von der prozentualen Zusammensetzung des Gemisches. Mischt man Äthanol mit Petroläther oder Benzol, so erhält man stärkere Elutionsmittel. Durch Variation der Zusammensetzung eines Lösungsmittelgemisches kann man die Elutionswirkung auf den gewünschten Wert bringen.

K. Brodersen

Papierchromatographie. N. C. Ganguli[5] befaßt sich mit *dem mathematischen Zusammenhang zwischen den R_f-Werten bei eindimensionalen und Ringchromatogrammen.* Zu diesem Zweck werden Messungen an 12 Aminosäuren und 8 Zuckern vorgenommen, die mit Phenol/Wasser und Benzylalkohol/Essigsäure/Wasser ent-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 840—842 (1955). Univ. Columbus, Ohio (USA).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **28**, 644 (1945).

[3] Chim. analytique **37**, 172—174 (1955). Centre National de Recherches Agronomiques, Étoile de Choisy, Route de Saint-Cyr Versailles, Seine-et-Oise (Frankr.).

[4] Analyt. Chemstry **26**, 1563—1566 (1954). Univ. Baton Rouge, La. und Univ., Fayetteville, Ark. (USA.).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 335—341 (1955). Univ. Coll. Sci., Technol., Calcutta (Indien).

wickelt und mit Ninhydrin bzw. Anilin-diphenylaminphosphat sichtbar gemacht werden. Die in 3 Tabellen wiedergegebenen Resultate führen zu dem Schluß, daß das Quadrat des R_f-Werts eines Ringchromatogramms mit dem eindimensionalen R_f übereinstimmt und daß diese Relation unabhängig von der vom Lösungsmittel durchlaufenen Distanz ist. Der Befund gilt sowohl für die untersuchten Aminosäuren als auch für die Zucker. R. Klockmann

Über den papierchromatographischen Nachweis und die Trennung von Metall-Ionen auf mit 4-Oxybenzthiazol imprägniertem Papier stellte Q. Fernando[1] Untersuchungen an. Auf dem mit der 2%igen alkoholischen Lösung des Reagenses getränkten und dann getrockneten Whatman Nr. 1-Papier geben Zink, Magnesium und Cadmium in Ammoniakatmosphäre im UV-Licht eine intensive blaue Fluorescenz, die noch 0,25 bzw. 1,0 bzw. 0,1 μg der Metall-Ionen zu erkennen gestattet. Unter den gleichen Bedingungen geben Silber-Ionen eine blaugrüne, Zirkonyl-Ionen eine gelbgrüne, Calcium, Strontium und Barium eine fahlblaue und Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium eine sehr schwach fahlblaue Fluorescenz. Im Gegensatz zu 8-Oxychinolin bildet 4-Oxybenzthiazol mit Beryllium und Aluminium keine fluorescierenden Verbindungen. Verwendet man das imprägnierte Papier zur Chromatographie nach der absteigenden Methode unter Benutzung von Methanol bzw. Äthanol als Lösungsmittel, dann gelingt die Abtrennung des Aluminiums oder Eisens von Zn, Cd, Cu, Ni und Co. Die R_f-Werte von Fe und Al liegen bei 0,57 bis 0,66, während die der anderen Metalle nur 0,1—0,25 betragen. K. Brodersen

W. F. Pickering und E. B. Jacobs[2] untersuchen in Fortführung früherer ähnlicher Versuche[3] den *Einfluß, den die Komplexbildung mit Komplexon auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen* bei der Papierchromatographie hat. Die Konzentration an Komplexon wurde zwischen 10^{-2} und 10^{-4} n variiert, die wäßrige alkoholische Lösung war entweder neutral, 0,1 n schwefelsauer oder 0,1 n ammoniakalisch. Bei den untersuchten Ionen von Ag, Pb, Hg, Cu, Cd, Bi, Fe, Cr, Mn, Zn, Ni, Co und Ti änderte sich die Lage der Tüpfelflecke mit der Konzentration an Komplexon und mit dem p_H-Wert der Lösung. Verff. betonen auf Grund ihrer Versuche, daß bei der Auswertung von Chromatogrammen, die mit Lösungsmitteln entwickelt wurden, die mit der Probelösung reagieren, große Vorsicht erforderlich ist.

Nach T. Barnabas und J. Barnabas[4] lassen sich die *Metalle der analytischen Gruppen I und IIa* in Form ihrer Nitrate durch Papierchromatographie trennen. Als Lösungsmittel dient das Gemisch Isopropylalkohol—Eisessig—Wasser (8:1:1). Bringt man die Lösung der Nitrate in 5 n Salpetersäure auf ein Rundfilter (Whatman Nr. 1, 36 cm ⌀) und entwickelt, so sondern sich die Metalle im Laufe von 12 Std von innen nach außen in der Reihenfolge Pb, Ag, Cd, Cu, Bi, Hg und können dann mit dem Sprühreagens, einer 0,05%igen Lösung von Dithizon in Chloroform, nachgewiesen werden. Die ermittelten R_f-Werte betragen für Hg 0,69; Bi 0,51; Cu 0,44; Cd 0,39; Ag 0,36 und Pb 0,24. G. Denk

J. G. Surak und R. J. Martinovich[5] empfehlen die Rundpapierchromatographie als einfaches Verfahren zur *Trennung der Kationen in der qualitativen Analyse. — Ausführung.* Man verwendet Rundfilter von 11,5 cm ⌀ aus Whatman-Papier

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 432—435 (1955). Univ. Colombo (Ceylon).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 436—442 (1955). Univ. Technol, Tighes Hill, N. S. W. (Australien).

[3] Pickering, W. F.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 344 (1953); vgl. diese Z. **141**, 454 (1954).

[4] Naturwissenschaften **42**, 15—16 (1955). College Ahmednagar, Deccan (Indien).

[5] J. chem. Educat. **32**, 95—98 (1955). Marquette Univ., Milwaukee, Wisc. (USA).

Nr. 1 oder 2 und erzeugt das Chromatogramm nach einer Modifikation der Arbeitsweisen von L. RUTTER[1] oder K. V. GIRI[2]. Die abgetrennten Metall-Ionen in den einzelnen Zonen werden entweder nach ihren R_{fc}-Werten identifiziert (die aber von den Versuchsbedingungen abhängen), oder sicherer, indem man bekannte Salzlösungen mitlaufen läßt. Die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen R_{fc}-Werte werden erhalten, wenn man die Tropfen der zu prüfenden Lösungen (Konzentration etwa 5%) auf einem Kreisbogen von 4 cm ⌀ in der Mitte des Filters aufbringt. R_{fc} bedeutet den Quotienten A/B (A = Entfernung zwischen Ausgangstropfen und Zentrum der Zone, B = Entfernung zwischen Ausgangstropfen und Lösungsmittelfront). Weitere Einzelheiten der Versuchsausführung sind aus Tab. 1 zu entnehmen:

Tabelle 1

Gruppe	Kationen	Lösungsmittel	Laufzeit Std.	Indentifizierendes Reagens	R_{fc}
I (Silber)	Ag^+, Hg_2^{++}, Hg^{++}, Pb^{++}	a	0,5—0,75	H_2S	0,25, 0,00, 0,81, 0,50
II (Kupfer)	Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}, Bi^{3+}, Hg^{++}	b	0,5—0,75	H_2S	0,15, 0,32, 0,40, 0,76, 0,90
II B (Arsen)	Sb^{3+}, As^{3+}, Sn^{++}	c	0,5—0,75	Dithizon	0,85, 0,64, 1,00
III A (Aluminium)	Al^{3+}, Zn^{++}	d	1,5—2	Alizarin	0,55, 1,00
III B (Eisen)	Ni^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Fe^{3+}	e	0,75—1	ammoniakal. Dimethylglyoximlösung	0,25, 0,35, 0,65, 1,00
IV (Erdalkalien)	Sr^{++}, Ba^{++}, Ca^{++}	f	1,5—2	Rhodizonat f. Sr u. Ba, Alizarin f. Ca	0,35, 0,50, 0,60
IV (Alkalien)	K^+, Na^+, Li^+	g	0,75—1	Violursäure	0,20, 0,42, 0,68

Lösungsmittel: a. tert.-Butanol-Aceton-Wasser-konz. Salpetersäure (40:40:12:8); b. tert.-Butanol-Aceton-Wasser-6 n Salpetersäure-Acetylaceton (40:40:11:4,5:4,5) c. tert.-Butanol-Chloroform-8 n Salzsäure-Acetylaceton (45:45:8:2); d. tert.-Butanol-Aceton-3 n Salzsäure (40:40:20); e. Aceton-6 n Salzsäure (90:10); f. tert.-Butanol-6 n Salzsäure (50:50); g. absol. Methanol. A. KURTENACKER

J. BARNABAS und G. V. JOSHI[3] weisen auf die vorteilhafte *Verwendung von Phenol-2,6-dichlorindophenol als Sprühreagens für organische Säuren* hin. Die auf Whatman Nr. 1-Papier in Mengen von je 25 µg aufgebrachten Säuren (Citronensäure, Fumarsäure, Glucuronsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure) werden mit folgendem Lösungsmittelsystem getrennt: 10 ml 85%ige Ameisensäure, 120 ml 1-Butanol und 10 ml Wasser werden 1 Std unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Während des Abkühlens werden in kleinen Anteilen 60 ml Wasser unter Schütteln zugesetzt. Nach 24stündigem Absitzen

[1] Nature (London) **161**, 435 (1948); Analyst (London) **75**, 37 (1950); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).

[2] Current Sci. (India) **20**, 295 (1951); Nature (London) **171**, 1159 (1953); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 443—444 (1955). Ahmednagar College, Ahmednagar u. Wilson College, Bombay (Indien).

wird die obere Phase abgehoben und für die Entwicklung der Chromatogramme verwendet. Das Besprühen erfolgt nach dem Trocknen der Streifen bis zum Verschwinden des Geruches nach Ameisensäure (etwa 3 Std) mit einer Lösung von 0,1 g Phenol-2,6-dichlorindophenol in 100 ml neutralem Äthanol, wobei die Säureflecke rot auf blaßblauem Grunde erscheinen. Mit dem angeführten Lösungsmittelsystem gelingt auch die Trennung von Maleinsäure und Malonsäure.

K. Söllner

G. G. Blake[1] hat einen *Zonendetektor für papierchromatographische und elektrophoretische Analysen* beschrieben, mit dem auch die Lage ungefärbter Zonen auf Papierstreifen ermittelt werden kann. Verwendet wird ein Hochfrequenzschwingkreis (1 MHz), dessen Kapazität als Detektor dient. Er besteht aus zwei 1 × 4 cm großen und auf Ebonit in geringem Abstand planparallel befestigten Metallfolien. Er kann mittels einer Halterung, gegen Handkapazität abgeschirmt, unter dem zwischen zwei Glasstreifen (3 × 34 cm) befindlichen Pherogramm (2,5 cm breit) längs einer Skala bewegt werden und zeigt um so empfindlicher an, je dünner der direkt auf den Folien aufliegende, also der untere Glasstreifen ist. Gemessen wird die Impedanz der Zonen beim Verschieben des Detektors entlang dem Streifen, abgelesen wird bei gut leitenden Zonen (z. B. Metall-Ionen) der Ausschlag an einem Mikroamperemeter nach Gleichrichten mittels Germaniumdiode. Andernfalls wird der Verschiebungsstrom nach Gleichrichten verstärkt. Die Impedanz des grundsätzlich leicht mit Lösungsmittel angefeuchteten Streifens wird vor Beginn der Analyse eliminiert. Die Beschreibung eines nach dem gleichen Prinzip arbeitenden Detektors für Säulenchromatogramme, der einfacher als die von P. H. Monaghan, P. B. Moseley, T. S. Burkhalter und O. A. Nance[2] beschriebene Methode arbeitet, wird angekündigt.

K. Cruse

Die quantitative Auswertung von Flecken auf Papierchromatogrammen ist nach H. C. Ehrmantraut und A. Weinstock[3] ohne Spezialapparatur mit einem der üblichen Spektralphotometer (z. B. Beckman, Modell DU) möglich. Man schneidet die Flecken aus dem Chromatogramm in Form von Streifen heraus, die ebenso breit wie die üblichen 1 cm-Küvetten und etwas kürzer als diese sind. Die Papierstücke werden mit Hilfe von zwei kleinen Stückchen eines Zellophan-Klebestreifens so auf der Außenseite der Küvette angebracht, daß das Zentrum des Fleckes mit dem Zentrum des Lichtstrahles zusammenfällt. Als Leerwert dient ein Papierstück ohne Fleck. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Extinktionswert und dem Logarithmus der Konzentration. Bei der Bestimmung von Aminosäuren wurden reproduzierbare Werte erhalten.

H. Sperlich

G. Zimmermann[4] weist darauf hin, daß bei der *Ringpapierchromatographie* leicht fehlerhafte Diagramme entstehen können. Ein Fehler tritt z. B. auf beim Überschreiten eines Grenzwertes der aufgetragenen Lösungen (Interferenzmuster), ein anderer bei zu hoher Konzentration oder zu schnellem Entwickeln (Girlandenmuster).

G. Denk

Chromatographische Trennungen anorganischer Ionen können nach B. N. Sen[5] *an entfaserten Stengeln von Jutepflanzen* durchgeführt werden. Man verwendet die oberen Teile (über 30—45 cm über der Erde) in einer Länge von 20 cm,

[1] Chem. and Ind. **1955**, 701—702. Univ. Sydney (Australien).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 193 (1952); vgl. diese Z. **137**, 368 (1952/53).

[3] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **15**, 589—590 (1954). Armour Res. Foundat., Chicago, Ill. (USA).

[4] Naturwissenschaften **42**, 257 (1955). Forsch. Inst. Impfstoffe, Dessau.

[5] Z. anorg. allg. Chem. **279**, 328—330 (1955); Burdwan Raj. Coll., West Bengal.

wäscht die an der Sonne getrockneten, isolierten Stengel im strömenden Wasser und spaltet sie der Länge nach; die zylindrischen Außenflächen werden flach geschabt und mit Sandpapier geglättet. Man wäscht nochmals mit fließendem Wasser, dämpft ½ Std und trocknet nach dem Ausspülen mit dest. Wasser. Die Analysen werden auf der so vorbereiteten Außenseite der Fasern durchgeführt. Zur Durchführung der Chromatographie bringt man 1—2 Tropfen Analysenlösung auf die vorbereitete Fläche, etwa 5—6 cm über dem Spiegel der Elutionsflüssigkeit. Nachdem die Tropfen aufgesogen sind, setzt man die Stäbchen in große Reagensgläser mit 5—6 ml Spülflüssigkeit, läßt die Flüssigkeit hochsteigen, nimmt die Stäbchen heraus und identifiziert entweder mit Gasen oder trocknet und sprüht die entsprechenden Reagentien auf. — Folgende *Trennungen* wurden erfolgreich durchgeführt. 1. *Quecksilber(I)-Blei(II)*. Man entwickelt mit Wasser und sprüht mit Kaliumjodidlösung. Man findet 2 getrennte Banden (grün und gelb). Die gelbe befindet sich wenig über der Auftropfstelle. — 2. *Quecksilber(II)-Blei(II)*. Man verfährt wie unter 1. und erhält eine gelbe Bande über einer roten. — 3. Die Trennung von *Quecksilber(II) und Kupfer(II)* gelingt durch Entwickeln mit Wasser und Sprühen mit Cyanoferrat(II)-lösung. Die rote Zone des Kupfers erscheint sofort, im hellen Sonnenlicht entsteht darüber eine blaue Bande, die durch Zersetzung des $Hg_2\,Fe(CN)_6$-Fleckens entstanden ist. — *Kupfer und Cadmium* trennt man mit salzsäurehaltigem Wasser. Beim Bedampfen mit H_2S findet man die schwarze Bande unter der gelben. — 6. Ebenso verfährt man bei *Arsen(III)*, *Antimon(III)* und *Zinn(II)*. Die Ionen erscheinen in der angegebenen Reihenfolge. — 7. *Kupfer(II) und Eisen(II)* entwickelt man mit Wasser. Beim Besprühen mit $K_4\,Fe(CN)_6$-Lösung erscheint das Eisen über dem Kupfer. H. Kurtenacker

Papierelektrophorese. *Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei der Elektrophorese* nach W. Grassmann und K. Hannig[1] oder nach H. Svensson und I. Brattsten[2] hat I. Brattsten[3] nach eingehender Erörterung der für die Ionenwanderung maßgebenden Faktoren eine elektrische Kontrollanordnung entworfen, die eine hohe Gleichmäßigkeit der Versuchsbedingungen sicherstellt. In Vorversuchen wird abgeleitet und gezeigt, daß die elektrophoretische Wanderung nur dann exakt reproduzierbar verläuft, wenn das Verhältnis der hydrodynamischen zur elektrophoretischen Wanderung über den ganzen Weg konstant gehalten wird, d. h. wenn einerseits der Transport der Lösung durch das Papier und zum andern der Elektrolysestrom möglichst exakt konstant gehalten werden, wozu auch die konstante Zusammensetzung der Lösung und eine Temperierung einzuhalten sind. Die Temperierung muß insbesondere mit möglichst raschem Wärmeaustausch arbeiten. — Der konstante Zustrom an Lösung wird durch eine elektrische Pumpe sichergestellt, die mit stabilisierter Spannung versorgt wird. Da die Änderung der Wanderwege allein im elektrischen Feld in einem begrenzten Temperaturintervall praktisch von kleinen Temperaturschwankungen unabhängig und dem zur Elektrolyse verwendeten Strom proportional gefunden werden, wird dafür gesorgt, daß die Geschwindigkeit des Pumpmotors und der Elektrolysestrom miteinander gekoppelt sind (elektrische Rückkopplung), so daß automatisch ein konstantes Verhältnis von hydrodynamischer und elektrophoretischer Wanderung resultiert, wenn nur das Auftragen der Probe erst nach Einstellung konstanter Verhältnisse, also nach Einlaufen der Apparatur erfolgt. Die insgesamt verwendete Apparatur wird in einem Anhang zur Arbeit ausführlich von L. Lannefors beschrieben. Über die in allen Einzelheiten diskutierten Abhängigkeiten und Maßnahmen lese man im Original nach.

[1] Angew. Chem. **62**, 170 (1950); vgl. auch diese Z. **140**, 293 (1954).
[2] Ark. Kemi (Stockholm) **1**, 401 (1949).
[3] Ark. Kemi (Stockholm) **8**, 205—226 (1955). Univ. Uppsala (Schweden).

A. M. Crestfield und F. W. Allen[1] beschreiben ein *Elektrophoresegerät*, bei dem die Kühlung während der Elektrolyse, das Trocknen des Pherogramms und die Handhabung überhaupt besonders erleichtert sind. Die wesentliche Neuerung ist die, daß der Papierstreifen nicht mehr durch eine zweite Platte bedeckt, sondern mit einer Quarzplatte so von der Atmosphäre abgeschlossen wird, daß sich über dem Streifen eine feuchte Kammer befindet. Vor Beschicken des Streifens kann eine Äquilibrierung mit Pufferlösung erfolgen, die in 30—45 min beendet ist, wie durch Abtasten mit einem Röhrenvoltmeter festgestellt wird. Nach der Elektrolyse erfolgt dann keine Veränderung der Zonen oder Flecken mehr wie bei Abnahme einer direkt aufliegenden Platte. Um ein Verdampfen aus dem Streifen zu vermeiden wird die siliconisierte Auflageplatte während der Elektrolyse dauernd von unten mit Kühlwasser besprüht. Die in die Elektrodentröge eintauchenden Papierenden werden mit Kunststoff abgedeckt. Nach Abschalten des Stroms und Abschneiden der überstehenden Papierenden kann das Pherogramm ohne Verändern seiner Lage in etwa 10 min getrocknet werden, indem die Kühlung auf eine Heizung mit heißem Wasser umgeschaltet wird. Auch hierbei findet eine Veränderung der Lage der Zonen nicht statt. Im UV-Licht fluorescierende Zonen können von oben her während des Versuchs identifiziert werden. — Bei Testversuchen mit jeweils 100 min Elektrolyse bei 18 V/cm in 7 verschiedenen Pufferlösungen (p_H von 1—9,9) betrug der Fehler der am Pikrat-Ion gemessenen Beweglichkeit ± 3,6%. Coffein als leicht identifizierbare Substanz wird als Bezugssubstanz zur Bestimmung der elektroosmotischen Wanderung empfohlen.

Eine neue Apparatur zur Hochspannungs-Papierelektrophorese, mit der bei Anlegen von 10000 V Wanderweiten bis zu 100 cm beobachtet werden können, hat G. Werner[2] beschrieben. Da im Papierstreifen wandernde lipophile Stoffe sich im den Streifen direkt umgebenden Kühlmittel (Michlsche Methode) lösen, wird eine indirekte Kühlung in der zur Hälfte in Abb. 1 wiedergegebenen Anordnung verwendet. Der 15 cm breite Streifen (1) liegt auf einer 17,5 cm breiten und 3 mm starken Vinidur- oder Trovidur-Platte (2), die eine Kühlkammer (3) abdeckt, welche aus einem Solekühler gespeist wird. Der Papierstreifen ist von oben mit einer 8 bis 10 mm dicken Glasplatte (4) auf Schaumgummistreifen (5) so abgedeckt, daß eine feuchte Kammer entsteht. Wird die Temperatur der Kühlsole unterhalb Raumtemperatur gehalten, so findet an der oberen Glasplatte keine Kondensation statt.

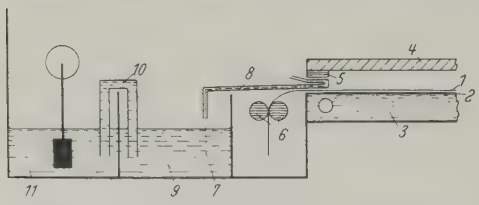


Abb. 1. Elektrophorese-Apparatur nach Werner (Längsschnitt; zur Hälfte)

Die Enden des Streifens werden mit Walzen (6) beiderseits gespannt, so daß eine sehr gleichmäßige Auflage und damit auch eine sehr gleichmäßige Kühlung des gesamten Streifens erfolgt. Zusätzlich werden 10 cm lange Streifen als Stromzuleitungszungen (7) aus Filterpapier oder Leinwand in einem ebenfalls 10 cm langen und 17 cm breiten Dialysierschlauch (8) aufgelegt und mit der Glasplatte mit angepreßt. Die Zungen tauchen in eine Elektrolytkammer (9), die mittels Heber (10) von der Elektrodenkammer (11) getrennt ist. Platin dient als Elektrodenmaterial. Zur Sicherstellung einer völlig gleichmäßigen und reproduzier-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 422—423 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[2] Recuil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 613—626 (1955). Dr. A. Wander-Forsch.-Inst. Säckingen/Baden.

baren Anfeuchtung der Streifen mit Elektrolytlösung dient eine Walzenpresse. Die Apparatur, die Arbeitsmethodik und Hinweise für zweckmäßigste Bedienung sind ausführlich angegeben.

In einer weiteren Arbeit haben G. Werner und O. Westphal[1] das gleiche Gerät beschrieben und ergänzende Angaben über Versuchsergebnisse gemacht, die bei der Trennung von Aminosäuren und Peptiden, bei Auftrennung eines Phenolextrakts aus menschlichem Urin, ferner von Hydrolysaten bakterieller Proteine, bei Trennung von Zuckergemischen als Boratkomplexe sowie bei einigen Trennungen anorganischer Ionen erzielt wurden.

Th. Wieland und G. Pfleiderer[2] berichten über ein *Gerät zur Papier- und Trägerelektrophorese*, das nicht nur für analytische sondern auch für mikropräparative Arbeiten geeignet ist, das eine Verbesserung der früher beschriebenen Apparatur bedeutet[3] und in seiner Anlage dem kürzlich von G. Werner[4] beschriebenen Gerät ähnelt. Als Unterlage dient eine Glasplatte, die mit Kühlschlangen und Glykol-Wassermischung als Wärmeüberträger durch eine Kühlmaschine gekühlt wird. Die Glasplatte reicht für einen 40 × 40 cm großen Papierbogen aus, der zuvor mit Pufferlösung getränkt und durch eine Gummiwalze abgepreßt wird. Zur Trägerelektrophorese kann auch die mit Pufferlösung angeteigte Trägermasse (Stärke oder Cellulosepulver bis zu 5 mm Dicke) aufgepreßt werden. Die Stromzuführung erfolgt mittels Papier- oder Leinenzungen, die einerseits in die Pufferlösung mit Platinelektroden tauchen, andrerseits durch eine Zellophanmanschette geschützt auf dem Papier bzw. auf der Trägermasse aufgepreßt werden, so daß gleichzeitig eine feuchte Kammer entsteht. Die Substanz wird strichförmig und bei der Trägerelektrophorese, mit Trägermasse angeteigt, in einer 4 mm breiten Startrinne aufgebracht (200—500 mg). Betriebsdaten: Bei Papierelektrophorese bei 2500 V anliegender Spannung und bei Verwenden eines Puffers von p_H 6,5 [Pyridin—Eisessig—Wasser (10:1:89)] 2,5 mA/cm, im sauren Puffer von p_H 1,9 [Eisessig—Ameisensäure—Wasser (15:5:80)] 0,5 mA/cm Papierbreite. Bei der Trägerelektrophorese mit 0,075 m Veronalpufferlösung (p_H 8,6) fließen bei 20 V/cm 3 mA/cm Schichtbreite. Die Temperatur des Trägers steigt nicht über 5° C, wenn die Kühlung auf —10° C eingestellt wird. — Die Leistungsfähigkeit des Geräts wird an der *Trennung von Aminosäuren eines Proteinhydrolysates*, an einer *Analyse der Reaktionsprodukte bei Einwirken von Äthylenimin auf Glutathion*, an der *Untersuchung des Ablaufs einer Enzymreaktion* und an der *Trennung anorganischer Ionen* (*Chlorit, Chlorat, Hypochlorit, sowie Jodat, Bromat, Chlorat*), *von Fumarat und Maleinat* und schließlich an der *präparativen Trennung von Eiweißkörpern* demonstriert.

Zur Untersuchung von Serumlipoproteinen verwenden P. G. Ackermann, G. Toro und W. B. Kountz[5] in Anlehnung an die elektrophoretische Methode von H. G. Kunkel und R. J. Slater[6] an Stelle eines Papierstreifens eine *Stärkeschicht* (etwa 70 × 8 mm Querschnitt und 200 mm lang), die als dicker, mit Veronalpufferlösung (p_H 8,6; Ionenstärke 0,1) angerührter Brei entsprechend der Abb. 2 (S. 126) in einem Halter aus Plexiglas in die Elektrophoreseapparatur eingesetzt wird und in welche die

[1] Angew. Chem. **67**, 251—256 (1955).

[2] Angew. Chem. **67**, 257—260 (1955). Univ. Frankfurt/Main.

[3] Wieland, Th., und E. Fischer: Naturwissenschaften **35**, 29 (1948); vgl. diese Z. **135**, 63 (1952).

[4] Recuil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 613 (1955), vgl. diese Z. **149**, 124 (1956).

[5] J. Lab. clin. Med. **44**, 517—530 (1954). St. Louis Chronic Hosp. und Washington Univ. St. Louis, Mo.(USA).

[6] J. clin. Invest. **31**, 677 (1952).

Probe von 2,5 ml vor dem Zudecken mit der oberen Platte in einen Einschnitt mit einem Messer eingebracht ist. Bei niedriger Temperatur wird mit etwa 30 mA entsprechend etwa 7—800 V elektrolysiert, bis die gelbe Hauptzone etwa 20 mm gewandert ist (16—18 Std), dann wird der Halter herausgenommen, seine Platten werden abgeklappt und der Stärkeblock wird in 36 gleiche Teile geschnitten, die alle mit je 3 ml Salzwasser (1%ig) geschüttelt werden. Nach dem Absitzen werden jeweils 0,5 ml der klaren Lösung zur Proteinbestimmung mit FOLIN-Reagens entnommen. Die Stärkeportionen werden dann bei 40° C getrocknet, zwischendurch immer wieder zerkleinert, und schließlich mit je 20 ml Alkohol-Äthergemisch 3:1

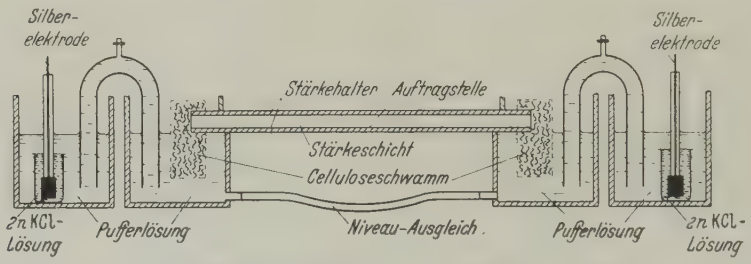


Abb. 2. Elektrophoreseapparatur nach ACKERMANN u. Mitarb.

geschüttelt, dann einige Std stehen gelassen und filtriert. Das Filtrat mit dem Alkohol-Äthergemisch als Waschflüssigkeit auf 20 ml aufgefüllt dient zur Phosphor- und Cholesterinanalyse. 5 ml werden eingedampft, zuletzt auf dem Sandbad bei 150° C gehalten, und dann werden noch vorhandene Reste organischer Substanz durch Abrauchen mit 6 Tr. 70%iger Überchlorsäure zerstört. In 1 ml Wasser aufgenommen wird auf Phosphor colorimetriert. Die restlichen 15 ml des Filtrats werden nach dem Eindampfen mehrfach heiß mit Chloroform extrahiert (insgesamt 5 ml). Nach Versetzen mit 5 ml kalter Mischung (20:1) aus Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure wird stets 18 min später photometriert. Die Methode wird auf Probleme der Arteriosklerose angewendet. K. CRUSE

Die ionophoretische (elektrophoretische) Trennung anorganischer Stoffe auf Papier kann nach K. MACEK und R. PŘIBIL[1] durch Zugabe von Komplexon III zur kationhaltigen Lösung verbessert werden. Dies gilt z. B. für Fe^{3+}, Cu^{2+} und UO_2^{2+}, die ohne Komplexonzusatz in 2%iger Salpetersäure sehr unvollkommen oder gar nicht zu trennen sind. In Gegenwart von Komplexon III hingegen entstehen in stark saurem Milieu stabile Komplexe mit Eisen und Kupfer, die wegen ihrer unterschiedlichen Ladung verschieden weit wandern. Uran bildet keinen Komplex, ändert also seine Bewegung nicht. Demnach sind alle 3 Kationen voneinander glatt trennbar. Auf Grund der verschiedenen großen Beständigkeit der Komplexe in saurem, neutralem, oder alkalischem Gebiet sind weitere Trennungen möglich. Zu den in 2%iger Salpetersäure beständigen Komplexonaten gehören die von Cu, Fe, Bi und Th. In alkalischem Puffer treten die Komplexe von Fe, Pb, Bi, U, Cu und Th auf. Ni und Co bilden im neutralen Bereich die beständigsten Komplexe. — Durch die Ionophorese können auch die verschieden zusammengesetzten Komplexe eines und desselben Metalls auf Grund der Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit unterschieden werden. Dies gilt z. B. für $FeOHY^{2-}$ und FeY^{-}, sowie für ThY und $ThOHY^{-}$. — Zur *Ausführung* der Papierionophorese benutzten die Verff. zweckmäßig eine aus 2 Glasscheiben zusammengesetzte feuchte Kammer, zwischen

[1] Chem. Listy **49**, 367—368 (1955) [Tschechisch]. Collect. Czechoslov. chem. Commun. **20**, 715—717 (1955) Forsch.-Anst. Pharm., Biochem., Prag (ČSR).

die man einen Rahmen aus Kunststoff (Fatradur) einlegt. Zur Messung der Beweglichkeit wurde befeuchtetes Papier (Whatman Nr. 1 oder 2 sowie Schl. & Sch., Nr. 2043b) unmittelbar zwischen Fatradurplatten gegeben. Das Potentialgefälle betrug 5—9 V/cm, die Dauer 3 Std. Als Elektrolyten verwendete man wäßrige 2%ige Salpetersäurelösung, 0,066 m Phosphatpuffer (KH_2PO_4/Na_2HPO_4) (p_H 5,5) oder 0,1 n Ammoniumchlorid- und 0,1 n Ammoniaklösung (2:1) (p_H 9,2). Die Kationen tüpfelte man als Nitrate oder Acetate auf. Zur Sichtbarmachung der Tüpfel dienten für Cu, U, Fe und Bi ein Gemisch von gesättigter Kaliumthiocyanatlösung mit Aceton (1:1), für Cu, Fe und U auch 2%ige, wäßrige Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung, für Co, Ni, Pb und Bi 1%ige äthanolische 2,3-Dimercaptopropanollösung, für Th 0,1%ige wäßrige Brenzcatechinviolettlösung. Die elektroendosmotische Bewegung der Elektrolyte wurde mit Dextran[1] verfolgt, das auf dem Papier mit gesättigter Jodlösung in Benzol nachgewiesen wurde. H. Freytag

M. Maki[2] hat über Versuche berichtet, *anorganische Ionen auf Grund ihrer unterschiedlichen Komplexbildung mit Äthylendiamin bzw. Triäthanolamin papierelektrophoretisch zu trennen.* In einer Lösung von 0,11 m Äthylendiamin und 0,1 m Ammoniumtartrat sind die Ionen bei 13 ± 3,5° C durch die in Abb. 3 angegebenen Beweglichkeiten, in 0,1 m Triäthanolaminlösung mit 0,1 m Ammoniumtartrat bei 15 ± 1,5° C durch die Beweglichkeit in Abb. 4 charakterisiert. Auch eine $Na_4P_2O_7$-Lösung ist

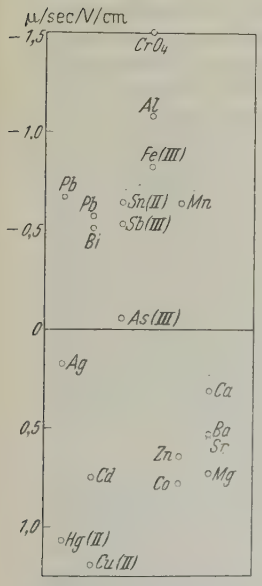


Abb. 3
Ionenbeweglichkeiten in Äthylendiamin-Tartratlösung nach Maki

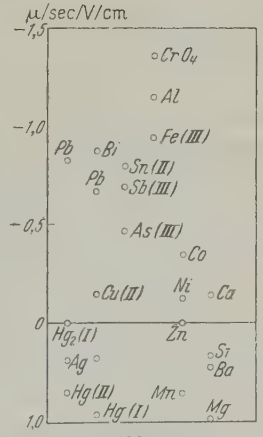


Abb. 4
Ionenbeweglichkeiten in Triäthanolamin-Tartratlösung nach Maki

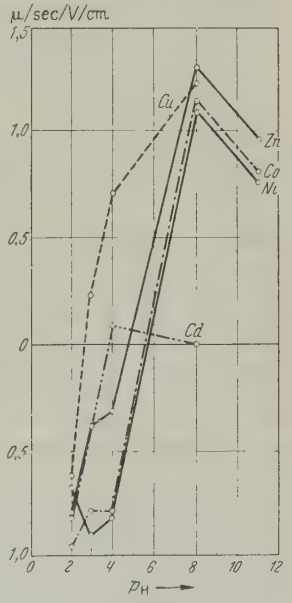


Abb. 5
p_H-Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit in $Na_4P_2O_7$-Lösung nach Maki

[1] Kunkel, H. G.: J. biol. Chemistry **200**, 559 (1953).

[2] Jap. Analyst **4**, 21—25 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Women's Univ., Tokio (Japan).

zur Trennung anorganischer Ionen verwendbar, da die Ionenbeweglichkeiten dann stark und verschieden vom p_H-Wert abhängen, wie Abb. 5 (S. 127) wiedergibt.

Über die elektrochromatographische (papierelektrophoretische) Trennung von Chrom(III)-komplex-Ionen haben A. Kamamura, H. Okamura und N. Kaneko[1] sowie A. Kawamura und H. Okamura[2] ausführlich berichtet. Ausgenutzt wird die von der Ladung des Komplexes deutlich abhängige Beweglichkeit, wie vor allem an den Oxalatkomplexen gezeigt wird, die aus dem Chromhexaaquoperchlorat gewonnen werden. Auch die Alterung des $[Cr(H_2O)_6]$ $[Cr(Oxal)_3]$, bei der sich $[Cr(H_2O)_4$ Oxal] $[Cr(H_2O)_2Oxal_2]$ bildet, kann papierchromatographisch verfolgt werden. Nach der gleichen Methode werden neben Chromperchloraten auch Chromsulfate in mit Neutralsalzen versetzter Perchloratlösung und z. B. in Dichromatlösungen, die mit Glucose, Methanol, Glycerin, Äthylenglykol, Thiosulfat reduziert sind, der Elektrophorese unterworfen. Die beobachteten Beweglichkeiten der Komplex-Ionen hängen deutlich von der Art des zugesetzten Neutralsalzes bzw. des verwendeten Reduktionsmittels ab. Nur bei Reduktion mit Methanol oder Glucose wird z. B. das einfach geladene Chromkomplex-Ion erhalten. Aus Untersuchungen durch Behandeln von Cr(III)-Lösungen mit Alkali geht hervor, daß positiv geladene Komplexe mit Alkali nur in der Hitze Elektronen aufnehmen und daß dies bei Ausgehen von Chromperchlorat auch nicht durch Erhitzen erreicht wird. Reduzierte Dichromatlösungen enthalten stets einen Anteil undissoziierter Komplexe, die durch Erhitzen von Lösungen positiver Komplex-Ionen aber nicht erhalten werden.

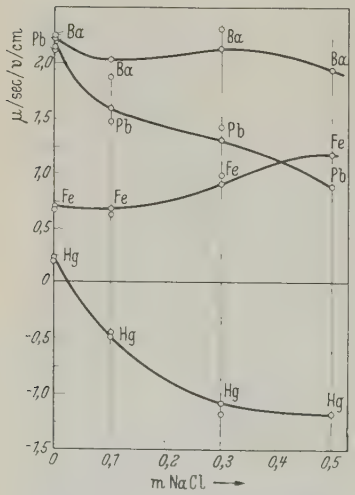


Abb. 6. Abhängigkeit der Beweglichkeit von Metall-Ionen von der Natriumchloridkonzentration der Pufferlösung nach Maki

Aus elektrochromatographischen Untersuchungen von M. Maki[3] geht hervor, daß die *Beweglichkeit von Ba-, Pb-, Fe^{III}- und Hg^{II}-Ionen* auf Toyo-Nr. 3-Filterstreifen 2×50 cm, die mit Salzsäure-Natriumacetat-Natriumchloridpufferlösung befeuchtet sind (p_H 2,5), durch Verändern der Natriumchloridkonzentration von 0—0,5 m in der in Abb. 6 wiedergegebenen Weise verändert wird. Aus der Bandbreite der Zonen lassen sich auch quantitative Zusammenhänge mit der Kationenkonzentration der Pufferlösung feststellen. Bei Ni-, Co-, Ba- und Al-Ionen gilt die Beziehung $y \cong 5/c + 16$, wenn y die Bandbreite in Millimeter, c die Kationkonzentration in Mol/l bedeutet und letztere von 0,04—0,265 m variiert wird. K. Cruse

Über Aufbau, Wirkungsweise und analytische Anwendbarkeit von Ionenaustauschern berichtet H. Specker[4]. Der Verf. behandelt zunächst den Austauschvorgang und seine Beschreibung durch das Massenwirkungsgesetz, die Kennzeich-

[1] Jap. Analyst **4**, 158—163 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Univ. Tokyo (Japan).

[2] Jap. Analyst **4**, 163—171 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.)

[3] Jap. Analyst **4**, 74—77 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Women's Univ. Tokyo (Japan).

[4] Arch. Eisenhüttenwes. **25**, 417—420 (1954). Inst. Spektrochem. ang. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

nung von Austauscherkapazitäten mittels empirischer Kennzahlen, die Beurteilung von Trennwirkungen an Hand der Trennfaktoren sowie deren Beeinflussung durch Komplexbildner. In einer Reihe von Beispielen werden Anwendungen von Ionenaustauschern zu analytischen Vortrennungen (Phosphatanalyse), Wasserhärtebestimmung, Wasserreinigung und Spurenanreicherung (Kupfer in Milch) demonstriert. Besondere Bedeutung verdienen Metalltrennungen über anionische Komplexe. Die Trennvorgänge werden durch äußere Bedingungen (Korngröße) stark beeinflußt. Ein besonderer Abschnitt ist den Austauschern gewidmet, die bestimmte Elemente in spezifischer Reaktion auszutauschen vermögen. Solche Wirkungen erzielt man durch Belegen mit spezifischen Reagentien (z. B. Diacetyldioxim für Ni) oder durch bestimmte Austauscherstrukturen. Hierher gehören z. B. einige Redoxharze und in gewissem Grade auch der vom Verf.[1] eingeführte Alginaustauscher (Polymannuronsäure). — In der dem Vortrag folgenden Diskussion wurden vor allem praktische Fragen zur Stahlanalyse (Borbestimmung, p_H-Bereich, Spurenelemente) mittels Ionenaustauschern behandelt. H. Specker

Präzisionscolorimetrie[2]. *Die Prinzipien der Präzisionscolorimetrie* behandeln C. N. Reilley und C. M. Crawford[3]. Folgende Methoden und ihre Fehlerquellen werden diskutiert und mathematische Ableitungen gegeben, um die Fehler auf ein Minimum herabzudrücken. — *Gewöhnliche Methode.* Die Nulleinstellung des Photometers erfolgt bei verdunkelter Photozelle, die 100%-Einstellung wird vorgenommen, wenn das Licht durch reines Lösungsmittel auf die Photozelle fällt. — *Durchlässigkeits-Verhältnismethode.* Die Nulleinstellung des Photometers ist bei verdunkelter Photozelle, die 100%-Einstellung ist bei Durchfall des Lichtes durch eine Vergleichslösung vorzunehmen, die etwas verdünnter als die Probelösung ist. — Zwei neue Verfahren werden angegeben. 1. *„Spurenanalysen"-Methode.* Das Photometer wird auf 100%-Durchlässigkeit eingestellt, wenn das Licht durch reines Lösungsmittel gefallen ist, die Nullstellung wird abgelesen, wenn das Licht eine Lösung passiert, die etwas stärker als die Probelösung ist. 2. *„General"-Methode.* Diese ist die genaueste von allen. Das Photometer wird in beiden Fällen, 0- bzw. 100%-Stellung, mit Bezugslösung eingestellt. In einer Reihe von Gleichungen zur Konzentrationen- und Fehlerkoeffizientenberechnung, sowie 10 Diagrammen und 3 Tab. wird die Brauchbarkeit der aufgeführten Methoden abgeleitet, und einige praktische Hinweise werden hinsichtlich der Änderung an einigen Photometern gegeben, die man zweckmäßig der Originalarbeit entnimmt[3].

Die Temperatureinflüsse bei der Differentialcolorimetrie untersucht R. Bastian[4] und beschreibt eine Anordnung, die es gestattet, geringe Temperaturdifferenzen in den Küvetten sicher und einfach zu messen. Für die Messungen wurde ein Beckman-Spektrophotometer DU mit gekühlten Lampen, sowie ein Photozellengehäuse und 10 mm-Correxküvetten benutzt. Zum Küvettenhalter wurde ein Deckel konstruiert, in dem 2 Thermoelemente aus 90% Pt, 10% Ir sowie 60% Au, 40% Pd so befestigt waren, daß sie leicht in den beiden Küvetten hin und her bewegt werden konnten, um die Flüssigkeit durchzumischen, aber selbst nicht bei der Absorptionsmessung stören. Mit einer Cu-Perchloratlösung bei 870 mμ, mit einer Kaliumdichromatlösung bei 492 mμ und mit einer Kaliumpermanganatlösung

[1] Specker, H., und Mitarb.: diese Z. **140**, 167 (1953); **141**, 33 (1954).

[2] Frühere Veröffentlichungen über die Präzisionscolorimetrie vgl. u. a. diese Z. **135**, 354, 437 (1952); **136**, 37 (1952); **138**, 115 (1953); **143**, 307 (1954); **146**, 69 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 716—725 (1955). Univ. Chapell Hill, N. Carol. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 259—262 (1953). Sylvania Electric Products Inc., Kew Gardens, N Y., (USA).

bei 526 mμ wurden im Bereich von 22—32° C Messungen ausgeführt sowie die Temperaturkoeffizienten ermittelt. Die Kupferlösung zeigte einen positiven Temperaturbeiwert, während die Dichromatlösung bei 492 mμ einen kleinen positiven, bei 350 mμ, im Absorptionsmaximum, wie Permanganat einen kleinen negativen Temperaturbeiwert besitzt. Ferner wurde festgestellt, daß letzterer noch von der Wellenlänge, bei der die Messung ausgeführt wird, abhängig ist. Als allgemeine Regel gilt, je länger die Wellenlänge ist, desto größer ist der Temperaturbeiwert. Als relativ einfache Temperaturkonstanthaltung auf $\pm$0,1—0,2° C wird folgende Methode empfohlen. 4 unbekannte und 4 Standardproben in 100—200 ml-Meßkolben läßt man vor der Messung einige Stunden auf einer Metallplatte dicht neben dem Spektrophotometer stehen und mißt sie dann abwechselnd schnell hintereinander aus. Auf diese Art und Weise wird eine Temperaturdifferenz zwischen der Blindlösung und der Meßlösung ausgeschaltet. H. Pohl

A. Ringbom und K. Österholm[1] beschreiben im Anschluß an frühere Untersuchungen[2] eine *neue Differentialmethode für die Präzisionscolorimetrie*, die gegenüber den Verfahren von Hiskey, Bastian u. Mitarb. (Literatur vgl. S. 129, Fußnote 2) gewisse Vorteile hat. Man erhält unabhängig von der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes genaue Resultate und kann ein einfaches Filterphotometer, z. B. das Lange-Colorimeter verwenden. — *Ausführung.* Eine genau gemessene Menge der Standardlösung (V_1 ml) kommt in die Küvette (Abb. 1). Man schließt die Irisblende so weit, daß das auf größte Empfindlichkeit eingestellte Galvanometer den Endpunkt der Skala erreicht, der die größte Absorption anzeigt. Dann wird eine kleine genau gemessene Wasser (v_0 ml) zugefügt und der Galvanometerausschlag (α-Skalenteile) abgelesen. α soll möglichst groß sein (z. B. 60% des gesamten Skalenbereiches). Man stellt das Galvanometer mit Hilfe der Irisblende wieder auf den Endpunkt der Skala ein, gibt eine gemessene Menge der zu untersuchenden Lösung (v_x ml) zu und liest den neuen Galvanometerausschlag (β-Skalenteile) ab. Die Konzentration c_x der unbekannten Lösung ergibt sich dann aus der Gleichung $c_x = c_2(1 + K \cdot \beta/\alpha)$, in der c_2 die Konzentration der Standardlösung nach dem Wasserzusatz bedeutet. Wenn die Standardlösung und die unbekannte Lösung nahezu die gleiche Konzentration haben, kann die Konstante K der vorstehenden Gleichung aus den Volumina der Lösungen berechnet werden: $K = -V_3 \cdot v_0/V_2 \cdot v_x$ ($V_3 = V_1 + v_0 + v_x$; $V_2 = V_1 + v_0$). — Besonders einfach werden die Verhältnisse, wenn man die Arbeitsweise wie folgt abändert. Man entnimmt vor Zugabe von v_x ml der unbekannten Lösung die gleiche Menge der Flüssigkeit aus der Küvette. Dann wird $V_3 = V_2$, $K = -v_0/v_x$ und $c_x = c_2(1 - v_0\beta/v_x\alpha)$. Um eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen, soll v_0 so gewählt werden, daß α möglichst groß wird, v_x soll groß, β klein sein. Wenn die zu untersuchende Lösung etwas verdünnter ist als die Standardlösung, geht der Ausschlag β in entgegengesetzter Richtung von α.

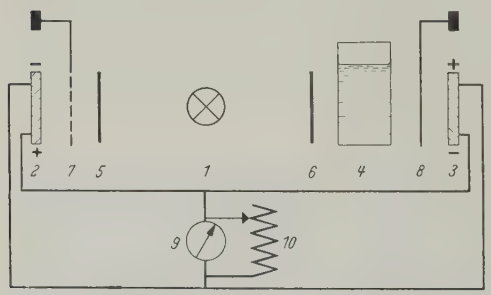


Abb. 1. Zwei-Zellen-Filterphotometer. *1* Lampe, *2,3* Sperrschichtzellen, *4* Küvette, *5,6* Farbfilter, *7* Irisblende, *8* Verschluß, *9* Galvanometer, *10* Widerstand

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1798—1803 (1953). Åbo Akademi, Åbo (Finnland).

[2] Ringbom, A., u. Mitarb.: diese Z. **115**, 332, 402 (1938/39).

Dann muß das Galvanometer vor Zugabe von v_x nicht neu eingestellt werden. Günstige Verhältnisse sind z. B. $V_1 = 120$ ml, $v_0 = 5$ ml, $v_x = 50$ ml, $\alpha = -60$, $\beta = +25$ Skalenteile. — Die Verff. zeigen an der *Kupferbestimmung* auf Grund der blauen Farbe der *Kupfer(II)-perchloratlösung* und an der *Eisen(II)-bestimmung* nach den *o-Phenanthrolinverfahren*, daß man mit dem Verfahren Genauigkeiten von 0,01—0,1% erreicht. A. SCHLEICHER

Die Ringofenmethode zur qualitativen und halbquantitativen anorganischen Analyse von H. WEISZ[1] ist nach Angaben von C. A. BANK und W. VAN DER EIJK[2] ein sehr zu empfehlendes Verfahren. Die Verff. beschreiben die Methode ausführlich und heben als besondere Vorzüge hervor, daß man bei einfacher Handhabung mit sehr geringen Stoffmengen auskommt und viel weniger Zeit zur Ausführung benötigt als nach den klassischen Methoden. H. KURTENACKER

Um den Umschlag von Indicatoren in gefärbten Lösungen einwandfrei erkennen zu können, setzt K. LINDNER[3] die Komplementärfarbe hinzu, so daß die Lösung weiß bis grau erscheint. Dabei darf allerdings die Untersuchungslösung während der Titration ihre Farbe nicht ändern. Bei blau und purpur gefärbten Lösungen wurde Patentblau A (Schultz Nr. 827), bei roten und orange Lichtgrün R (Schultz Nr. 765) zugesetzt. Man macht sich je 2 Lösungen mit 0,1 g und 0,01 g Farbstoff/100 ml Wasser, kompensiert mit der konzentrierteren die stark gefärbte Untersuchungslösung und entfärbt mit der verdünnteren dann völlig. Nach dieser Methode wurde die Ascorbinsäure mit 2,6-Dichlorphenolindophenollösung in Säften von Tomaten, Beeren, roten Rüben, rotfleischigen Kartoffeln usw. mit einer Fehlergrenze von ± 3% titriert. G. DENK

Redoxtitrationen mit Lumineszenzindicatoren. L. ERDEY und I. BUZÁS[4] berichten über die Verwendung von Lumineszenzindicatoren bei *Redoxtitrationen mit Wasserstoffperoxydmaßlösung*. Lucigenin (Dimethyldiacridyliumnitrat) und Luminol (Aminophthalsäurehydrazid)[5] zeigen nur in alkalischer Lösung Lumineszenz, sie kommen daher nur bei Redoxtitrationen in alkalischer Lösung in Betracht. Derartige Titrationen werden im Dunklen ausgeführt, nachdem sich das Auge an die Dunkelheit gewöhnt hat. Vorteilhaft ist diese Methode bei der Untersuchung von trüben oder dunklen Lösungen. Lucigenin ist auf Wasserstoffperoxyd ein spezifisches Reagens, doch leuchtet es auch ohne Wasserstoffperoxyd in Lösungen oberhalb p_H 13. Aus diesem Grunde dürfen die Lösungen nicht zu stark alkalisch sein. Die neutrale Prüflösung wird daher, auf 100 ml Endvolum gerechnet, mit 5—10 ml 1 n Natronlauge versetzt, dann wird 1 ml 0,5%ige Lucigeninlösung zugegeben und schließlich mit Wasserstoffperoxydmaßlösung bis zum Aufleuchten des Indicators titriert. Die Titerbeständigkeit einer 0,1 n Wasserstoffperoxydlösung wird am besten durch Zugabe von 10 ml 1 n Schwefelsäure je Liter gesichert, da andere noch bessere Stabilisatoren die Titrationsprozesse stören würden. Es kann in dieser Weise *Alkalicyanoferrat(III)* (das durch H_2O_2 zu Cyanoferrat(II) reduziert wird) bei 80° C mit einer Genauigkeit von ±0,1% bestimmt werden. *Arsenite* werden bei 80° C von Wasserstoffperoxyd glatt zu Arsenat oxydiert. Die Bestimmung ist so genau

[1] Mikrochim. Acta **1954**, 140, 376, 460, 785; vgl. diese Z. **145**, 31, 32 (1955); **148**, 146 (1955).

[2] Chem. Weekbl. **51**, 351—356 (1955) [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 37—39 (1955). Staatl. Inst. f. Ernähr.- u. Verpfleg.-Wiss. Budapest (Ungarn).

[4] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **6**, 77–91 (1955). Techn. Univ. Budapest.

[5] ERDEY, L., Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **3**, 81, 95, 105 (1953); vgl. diese Z. **142**, 284 (1954).

(± 0,05%), daß Arsentrioxyd zur Titerstellung der Wasserstoffperoxydlösung geeignet ist. *Hypochlorite* (auch Chlorkalk) werden auf Grund der Reduktion zu Chlorid bei 80° C mit H_2O_2-Maßlösung bis zum Erscheinen eines beständigen Lichtes titriert; das beim Eintropfen der Maßlösung auftretende örtliche Aufleuchten verschwindet langsam. Die Genauigkeit beträgt ± 0,04%. *Hypobromite* werden bei Raumtemperatur titriert, da die Zersetzung bzw. Umsetzung in Bromat in der Wärme schnell verläuft. Die Reaktion mit H_2O_2 (Reduktion zu Bromid) ist sehr glatt, auf 0,04% genau und auch zur *Hypochloritbestimmung* in der Weise verwendbar, daß dieses mit Kaliumbromid in Hypobromit umgesetzt wird. *Hypojodit* wird ähnlich bestimmt. Die Bestimmung von *Chrom(III)-Ionen* wird indirekt durchgeführt, indem die Lösung mit 0,1 n Natriumhypobromit versetzt und nach 5 min der Überschuß mit Wasserstoffperoxydmaßlösung gemessen wird.

Zu Titrationen mit anderen Maßlösungen außer H_2O_2-Lösungen ist Lucigenin als Luminescenzindicator nicht anwendbar. Für diese Titrationen verwenden L. Erdey und I. Buzás des Luminolindicator und berichten zunächst über *Titrationen mit Hypobromitmaßlösung*[1]. Die Maßlösung wird am einfachsten durch Mischen von 500 ml frischem Bromwasser mit 500 ml 1 n Natronlauge bereitet und in dunkler Flasche an kühlem Orte aufbewahrt. Von dem Luminolindicator werden zur Titration mit 0,1 n Maßlösung 0,1 g in etwa 500 ml Wasser gelöst, mit 5 ml 1 n Natronlauge versetzt und auf 1 l verdünnt. Zu einer Titration werden 3 ml Indicatorlösung auf 100 ml Endvolumen verwendet und für den Indicatorfehler 0,07 ml Maßlösung abgezogen, falls bis zum völligen Auslöschen des Lichtes titriert wird. Bei Titrationen mit 0,01 n oder 0,001 n Maßlösung wird die Indicatorlösung auf das zehnfache verdünnt und beim Titrieren mit 0,001 n Lösung bis zum Erscheinen eines beständigen Lichtes fällt der Indicatorfehler weg. Die Hypobromitlösung ist in Gegenwart von Luminol zur *Bestimmung von Arsenit-, Antimonit-, Sulfit-, Sulfid-, Thiosulfat-, Cyanid-, Rhodanid-Ionen* gut verwendbar. Man versetzt die zu titrierenden Lösungen mit 5—25 ml n Natronlauge (bei $S_2O_3^{2-}$ mit 10—50 ml 5n NaOH-Lösung) auf 100 ml Endvolumen und titriert nach Indicatorzusatz bis die Lösung mehrere Sekunden lang intensiv leuchtet. Bei weiterer Zugabe der Maßlösung findet kein Aufleuchten mehr statt. Die Ergebnisse sind genauer als die auf jodometrischen, bzw. bromatometrischen Wege erreichbaren. Bei der Bestimmung von Sulfit- und Sulfid-Ionen wird zweckmäßig eine aus Natriumhypochlorit und Kaliumbromid frisch bereitete Maßlösung verwendet.

In einer weiteren Mitteilung behandeln L. Erdey und I. Buzás[2] Redoxtitrationen mit *Natriumhypochloritmaßlösung*. Hypochlorite reagieren nicht mit allen Reduktionsmitteln so schnell wie Natriumhypobromit, daher ist ihre Anwendung begrenzt. Gegen Luminol verhält sich Natriumhypochlorit auch anders als Natriumhypobromit, indem auf Zusatz von Natriumhypochlorit die Luminol enthaltende Lösung 5—10 sec leuchtet, das Leuchten im Äquiv.-Punkt aber $^1/_2$ Stunde anhält. Es wird bis zur dauernden Luminescenz, zweckmäßig nach Zugabe von 10 ml 0,1%iger Luminollösung titriert. Ein Indicatorfehler fällt weg. Die Maßlösung wird aus frischem Chlorwasser durch Zugabe von 5 n Natronlauge bis zum Verschwinden der Chlorfarbe und Verdünnen mit 0,5 n Natronlauge bereitet. Um die die Zersetzung der Maßlösung begünstigenden Schwermetalle zu entfernen, gibt man Magnesiumchlorid dazu und filtriert nach 24 Std durch ein Glasfilter. Wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit werden die Titrationen bei 80° C ausgeführt. *Arsenit* kann mit 0,1 oder 0,01 n Lösung sehr genau bestimmt werden. Der *Hydrazinsulfat-*

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **6**, 93—114 (1955).
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **6**, 115—122 (1955).

lösung werden vor der Titration 100 ml Phosphatpufferlösung (60 ml 0,0667 m Dinatriumhydrogenphosphat- und 40 ml 0,0667 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung) zugesetzt, um auf p_H 7 einzustellen. Zu dieser Bestimmung muß eine weniger alkalische Maßlösung verwendet werden, ihr Laugengehalt soll 0,05 n sein. Die Genauigkeit beläuft sich auf +1,1%. *Antimon(III)-lösungen* werden zur Titration mit 1 g Seignettesalz und 10 ml n Natronlauge, *Thiosulfatlösungen* mit 20 ml 5 n Natronlauge auf 100 ml Endvolumen versetzt.

Hypohalogenite können nach L. Erdey und I. Buzás[1] auch mit *Natriumarsenitmaßlösung* titriert werden. Hypochlorit und Hypobromit oxydieren aber Luminol sehr rasch, es müßte daher während der Titration stets neuer Indicator zugesetzt werden. Diese Schwierigkeit wurde so vermieden, daß die 0,1 n Maßlösung selbst 0,01 g Luminol je Liter enthält. Mit dieser Maßlösung werden *Hypochlorit* und *Hypobromit* mit genügender Genauigkeit in der Weise bestimmt, daß die Maßlösung so lange zugetropft wird, bis kein Aufleuchten mehr auftritt.

Redoxtitrationen mit Hydrazinsulfatmaßlösung sind nach L. Erdey und I. Buzás[2] dadurch möglich, daß die Luminescenz des Lucigenins nur durch Wasserstoffperoxyd hervorgerufen wird, die Lichterscheinung also auftritt, wenn bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Hydrazinsulfat vorübergehend Wasserstoffperoxyd gebildet wird. Die Lösungen dürfen nur schwach alkalisch sein (p_H-Wert 8—13). Zweckmäßig werden die zu untersuchenden *Hypochlorit-* und *Hypobromitlösungen* vor der Titration so lange mit Salzsäure versetzt, bis die Luminescenz der mit Lucigenin versetzten Lösung eben aufhört, dann wird mit der 0,1 n Hydrazinsulfatlösung bis zum Erscheinen eines beständigen Lichtes titriert. Die Hydrazinsulfatmaßlösung wird durch genaue Einwaage des umkristallisierten und bei 150° C getrockneten Salzes bereitet. Die Ergebnisse sind bei der Hypochloritbestimmung um 0,15%, bei der Hypobromitbestimmung um 1% höher als die jodometrischen Werte. J. Plank

Der Einfluß der Verunreinigungen von Urtitersubstanzen der Maßanalyse auf ihre Brauchbarkeit wird von F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und R. Escobar-Godoy[3] mit Hilfe der Empfindlichkeitskurven untersucht. Als Beispiel dient der *Borax*, bei dem als Verunreinigungen in Betracht kommen: $Ca(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, K_2SO_4, KCl, $Mg(BO_2)_2 \cdot 8H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, NaCl, Na_2SO_4. Die Verunreinigungen werden in aktive und inaktive eingeteilt, d. h. in solche, die in die Stöchiometrie der Reaktionen eingreifen (z. B. $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ im obigen Beispiel) und solche, die dies nicht tun (z. B. K_2SO_4, KCl im Borax). Für alle Verunreinigungen werden die geeigneten Bedingungen zum empfindlichen Nachweis entwickelt. Die Empfindlichkeitskurven dienen zur halbquantitativen Beurteilung des Gehaltes an den Verunreinigungen. — Auf die Urtitersubstanzen Na_2CO_3 und $Na_2C_2O_4$ und ihre Verunreinigungen ist kurz hingewiesen. Irmgard Schweitzer

Die Bestimmung von Schwefelsäure und Salzsäure nebeneinander gelingt nach T. Higuchi und C. R. Rehm[4] durch konduktometrische Titration in wasserfreiem Eisessig mit Alkaliacetaten. Die beiden H^+-Ionen der Schwefelsäure geben dabei 2

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung (Budapest) **6**, 123—126 (1955).
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **6**, 127—130 (1955).
[3] Inform. Quím. analít. **9**, 39—52 (1955). Fac. Ciencias und C.S.I.C., Madrid.
[4] Analyt. Chemistry **27**, 408—411 (1955). Univ. Madison, Wis. (USA).

verschiedene Knickpunkte auf der Leitfähigkeitskurve. Mit einer Lösung von Lithiumacetat in Eisessig treten in Gemischen beider Säuren 3 Knickpunkte auf, die nacheinander der Neutralisation des ersten H^+-Ions der Schwefelsäure, der Salzsäure und des zweiten H^+-Ions der Schwefelsäure entsprechen. Während der Titration muß die Temperatur auf $\pm$ 0,2° C konstant gehalten werden. Als Elektroden dienen Platinbleche, deren Abstand < 2 mm ist. Wasserfreier Eisessig wird erhalten durch 4stündiges Kochen von Eisessig mit Boracetat unter Rückfluß und anschließender Destillation. Natürlich müssen alle Reagentien und Probelösungen wasserfrei sein. G. Denk

Eisen(II)-perchlorat eignet sich nach O. N. Hinsvark und K. G. Stone[1] auf Grund seiner guten Löslichkeit als *Reduktionsmittel für Titrationen in wasserfreiem Eisessig*. Zur Darstellung der Maßlösung gibt man zum Eisessig etwas mehr Essigsäureanhydrid, als vom Hydratwasser des Eisenperchlorats verbraucht wird, spült mit Stickstoff durch und gibt die abgewogene Menge $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ hinzu. Zur Einstellung wird eine abgemessene Menge in einer Lösung von 5 ml 85%iger Phosphorsäure in 20 ml Wasser gegeben und gegen eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig entweder potentiometrisch oder visuell unter Verwendung von Diphenylamin als Indicator titriert. Die Lösung muß vor Luftzutritt geschützt werden. Bei der *Bestimmung von Chromtrioxyd* und *Natriumpermanganat* in Eisessig kann der Endpunkt amperometrisch unter Verwendung von 2 Platindrahtelektroden und einer angelegten Spannung von 150 mV festgestellt werden. G. Denk

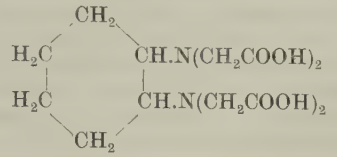
Über die Komplexone und ihre Bedeutung in der analytischen Chemie bringt D. I. Sinjakowa[2] einen zusammenfassenden Artikel unter Angabe von 147 Literaturzitaten. Die Komplexone sind Derivate der Aminopolycarbonsäuren, die, von der Iminodiessigsäure ausgehend, mindestens 2 Essigsäureradikale am Stickstoff enthalten. Als wichtigste Verbindungen werden aufgeführt: Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Uramil-N,N-diessigsäure und 1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N′,N′-tetraessigsäure. Es werden die physikochemischen Eigenschaften der Komplexone, deren Metallkomplexverbindungen und Eigenschaften kurz besprochen, dann folgt der Hauptteil der Arbeit nämlich die Anwendung der Komplexone in der chemischen Analyse, und zwar in der Volumetrie, sowie in colorimetrischen und spektrophotometrischen, gewichtsanalytischen, polarographischen, ampero- und potentiometrischen Verfahren. Den Abschluß bilden einige Zeilen über die Komplexone in der qualitativen Analyse. Es werden viele Beispiele zur Bestimmung einzelner Metalle und einiger Anionen gegeben. A. von Wilpert

F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bonza[3] machen ausführliche Angaben *über Anwendungen der Komplexone in der qualitativen anorganischen Analyse*. Es werden beschrieben der Verlauf der Fällungsreaktionen der Metalle mit H_2S, Cl^-, CrO_4^{2-}, NH_4OH, NaOH, J^-, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} [Na_2SO_4,$(NH_4)_2SO_4$], Bismuton, Kupferron, Diäthyldithiocarbaminat, Oxin, Thioacetamid in Gegenwart von Komplexon, das Nachweisverfahren der Erdalkalimetalle nach J. Faucherre[4], die Trennung der Seltenen Erden und schließlich ein Verfahren der schnellen qualitativen Analyse der Kationen nach R. Přibil[5]. Irmgard Schweitzer

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 317 –373 (1955). State College, East Lansing, Mich.
[2] Ž. anal. Chim. **10**, 139 –157 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.
[3] Inform. Quím. analit. **9**, 10—21 (1955). Univ. Santiago de Compostela (Spanien).
[4] Bull. Soc. chim. France **20**, 900 (1953); vgl. diese Z. **142**, 378 (1954).
[5] Chem. Listy **45**, 57 (1951); vgl. diese Z. **137**, 218 (1952/53).

Komplexon IV. R. Přibil[1] untersucht die Verwendbarkeit der *1,2-Diaminocyclohexan-N,N, N',N'-tetraessigsäure* („Chenta", Komplexon IV) als komplexbildendes Reagens für komplexometrische Titrationen.



Die Chelate dieser Verbindung sind z. T. sehr beständig[2] und haben gegenüber den Verbindungen mit Komplexon III in einigen Fällen Vorzüge, die zur Durchführung gewisser, bisher undurchführbarer Titrationen verwendet werden können. Als Beispiele für solche Bestimmungsverfahren werden angeführt: *Bestimmung von Eisen und Mangan.* Man bringt die Probelösung auf p_H 2 (Universalindicatorpapier), versetzt in einem Volumen von 200—250 ml mit 3—4 Tropfen 2%iger äthanolischer Salicylsäure und titriert das Eisen langsam mit 0,05 m Chentalösung bis zum Verschwinden der roten Farbe. Nach beendeter Titration gibt man 0,2 ml Reagenslösung im Überschuß zu, versetzt dann mit einer kleinen Menge Hydroxylamin und einigen ml Triäthanolamin, macht durch Zugabe der üblichen NH_4Cl-NH_4OH-Pufferlösung alkalisch und titriert Mangan mit der Chentalösung gegen Eriochromschwarz T. Der Reagensüberschuß bei der Eisentitration, der in den Mn-Wert mit eingerechnet wird, ist notwendig, da der Eisenkomplex sonst in der alkalischen Lösung mit Eriochromschwarz T reagiert und dadurch die Bestimmung von Mangan und anderen Kationen unmöglich macht. Aluminium stört die Bestimmung des Mangans nicht, die Eisenwerte werden durch größere Al-Konzentrationen erhöht. — *Eisen neben Magnesium oder Calcium.* Man verfährt wie oben, setzt aber nach der Eisentitration kein Triäthanolamin zu. Ca und Mg werden als Summe wie Mn bestimmt. Ist nur Ca vorhanden, setzt man wenig Mg-Komplexonat hinzu. Al maskiert man mit Triäthanolamin, andere Metalle mit Kaliumcyanid. — *Kupfer und Nickel.* Man versetzt die schwach saure Lösung mit einem Überschuß an 0,05 m Chentalösung, verdünnt auf 250 ml, alkalisiert mit Pufferlösung und bestimmt die Summe von Cu und Ni durch Rücktitration mit $MgSO_4$-Lösung. *Nach* Zugabe von Hydroxylamin (oder Perhydrol) setzt man 0,5 g festes KCN hinzu und titriert das dem Kupfer entsprechende freigewordene Komplexon wieder mit 0,05 m $MgSO_4$-Lösung. Al und Fe maskiert man vor der Reagenszugabe mit Triäthanolamin. Hydroxylamin und Perhydrol sind notwendig, um durch Reduktion die Bildung des Kupfer-Cyankomplexes zu beschleunigen und sonst eintretende Nebenreaktionen mit dem Indicator und der Maßlösung zu verhindern. — Diese Arbeitsvorschrift kann auch zur Bestimmung von *Eisen und Kupfer* verwendet werden, da Fe gleich dem Ni indirekt mit Mg^{2+}-Lösung titrierbar ist. Hier ist allerdings als Reduktionsmittel nur Hydroxylamin verwendbar. Perhydrol ergibt mit Eisen stark gefärbte Eisen(III)-Komplexe. — Zur Bestimmung von *Kupfer, Kobalt und Nickel* verwendet man die Tatsache[3], daß Co^{II}-Komplexonat mit H_2O_2 in Co^{III}-Komplexonat verwandelt wird, das nicht mit KCN reagiert. Ni-Komplexonat setzt sich aber mit KCN um, wodurch die Trennung möglich wird. Man versetzt die schwach saure Lösung mit überschüssiger 0,05 m Chentalösung. Die Summenbestimmung erfolgt wie oben

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 162—169 (1955). Chem. Listy **49**, 179—185 (1955). [Tschechisch]. Forsch. Inst. Pharmazie und Biochemie, Prag.

[2] Vgl. die polarographische Untersuchung von R. Přibil, Z. Roubal und E. Svátek, Chem. Listy **46**, 396 (1952); vgl. diese Z. **140**, 362 (1953).

[3] Přibil, R.: Chem. Listy **48**, 825 (1954); vgl. diese Z. **145**, 299 (1955).

durch Rücktitration mit $MgSO_4$-Lösung. Nach Zugabe von 2—4 ml Perhydrol setzt man nach 1 min festes KCN zu. Der jetzige Verbrauch an $MgSO_4$-Lösung ergibt den Kupferwert. Nun fügt man zu einer weiteren Probe die der Summe der Metalle entsprechenden Menge Komplexon III (nicht IV)-Lösung, versetzt mit Perhydrol und Kaliumcyanid und titriert nach 5 min mit $MgSO_4$-Lösung. Die verbrauchte Menge entspricht dem Gehalt von Cu + Ni. Kobalt errechnet man aus der Differenz. — *Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan.* Zuerst untersucht man wie im vorigen Abschnitt. Dann titriert man mit Chentalösung die Summe aller 4 Elemente. Nach Maskierung mit KCN bestimmt man den Cu-Gehalt. Dann titriert man mit Komplexon III-lösung einerseits Cu + Ni, andererseits Co + Mn. Mangan allein titriert man unter Zugabe von Hydroxylamin und KCN bei 60° C direkt mit Komplexon III-lösung.

Z. Šír und R. Přibil[1] berichten über die Anwendung von Chentareagens zur *komplexometrischen Bestimmung von Eisen, Aluminium und Titan.* Die Metalle werden erfaßt, indem man sie in mit Pyridin gepufferter Lösung mit einem Überschuß an Chentalösung versetzt und den ungebundenen Rest mit Zinkchloridlösung zurücktitriert. In der Pyridinlösung sind die Chentakomplexe der Metalle verhältnismäßig beständig, während sie in NH_3-Lösung unter Abscheidung der Hydroxyde zerfallen würden. Die Fluorkomplexe von Al und Ti setzen sich in der Pyridinpufferlösung mit dem Chentareagens nicht um. Man kann diese Maskierung zur Bestimmung von Eisen neben Aluminium oder Titan verwenden. — *Arbeitsweise. Pyridinpufferlösung.* Man mischt 82 ml Pyridin (Kp 112—115° C) mit 210 ml konz. Ammoniak und 56 g NH_4Cl und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. — Zur *Bestimmung der einzelnen Elemente oder der Summe Fe, Al und Ti* fügt man zur sauren Probelösung die ausreichende Menge 0,05 m Chentalösung[2] und verdünnt auf 150—300 ml. Dann versetzt man tropfenweise mit Pyridin oder Pyridinpufferlösung (siehe oben) bis zur schwach sauren Reaktion und titriert den Überschuß an Chentalösung mit 0,05 m $ZnCl_2$-Lösung ($MgCl_2$ ist nicht brauchbar) gegen Eriochromschwarz T bis zum Farbumschlag von Blau in Violett bis Rot zurück. In Anwesenheit von Eisen(III)-salz ergibt sich ein Farbumschlag grün-braunrot, der aber auch gut zu sehen ist. Größere Mengen von Alkalisalzen stören den Titrationsverlauf, da dann leicht die Metallhydroxyde ausfallen. Man vermeidet deshalb, zu untersuchende Oxydproben mit $KHSO_4$ aufzuschließen, sondern zieht das Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure vor. — *Bestimmung von Eisen neben Aluminium oder Titan.* Zur sauren Probelösung fügt man 15—20 ml 2%ige NH_4F-Lösung, wobei die Flüssigkeit schwach sauer bleiben soll. (KF oder NaF sind ungeeignet, weil sie die Alkalität zu sehr steigern.) Nach Zugabe eines kleinen Überschusses an 0,05 m Chentalösung verdünnt man auf 200—300 ml und setzt unter Rühren einen kleinen Überschuß an reinem Pyridin oder Pyridinpufferlösung hinzu. Nach Zugabe des Indicators (Lösung ist grün) titriert man mit 0,05 m $ZnCl_2$-Lösung auf Violett oder Rotbraun (je nach Eisenkonzentration). Man kann auf diese Art z. B. 25 mg Eisen neben je 100 mg Aluminium oder Titan bestimmen. Will man außer Fe auch eines von den beiden anderen Metallen finden, so führt man außer der Fe-Bestimmung die beschriebene Summentitration aus. Um alle 3 Metalle zu bestimmen, kommt als drittes Verfahren z. B. die Fällung von Titan in Gegenwart von Komplexon nach R. Přibil und P. Schneider[3] in Betracht, oder man bestimmt Ti colorimetrisch nach W. F. Pickering[4].

H. Kurtenacker

[1] Chem. Listy **49**, 679—683 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **4**, 871—875 (1955). Čs. Akad. Wiss.; Forsch. Inst. Pharm. Biochem., Prag.

[2] Přibil, R.: Chem. Listy **49**, 179 (1955); vgl. das vorstehende Ref.

[3] Chem. Listy **45**, 7 (1951); vgl. diese Z. **137**, 230 (1952/53).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 324 (1953); vgl. diese Z. **143**, 302 (1954).

Neue Komplexone. R. P. Lastovskij, Ju. I. Vajnštejn, N. M. Djatlova, V. Ja. Temkina und I. D. Kolpakova[1] stellten zwei *neue Komplexone* her, Derivate der α-Aminopolycarbonsäuren mit 2 oder mehr Essigsäureradikalen (—CH_2COOH) am Stickstoff. Die beiden organischen Verbindungen, *Hexamethylendiamintetraessigsäure*(I) und *Benzhydrylaminindiessigsäure*(II), wurden dann mit 17 Kationen zusammengebracht und polarographisch die Verschiebung des Halbwellenpotentials in Gegenwart von Pufferlösungen bestimmt, damit zugleich die Stabilität der Komplexverbindungen gemessen. — *Synthese von* I: Man löst 0,1 Mol Hexamethylendiamin in 37 ml 25%iger Natronlauge, gibt 0,3 Mol (mit Na-Carbonat neutralisierte) Monochloressigsäure zu, erwärmt 6 Std bei 50° C, versetzt dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion gegen Kongorot, dampft ein und entfernt das reichlich ausgeschiedene NaCl mit Eiswasser; $C_{14}H_{24}N_2O_8$ wird als weißes Kristallpulver erhalten. — *Synthese des Dinatriumsalzes* von II. Man versetzt 0,1 Mol Benzhydrylamin mit (mit 5 n Natronlauge neutralisierten) 0,4 Mol Monochloressigsäure und erhitzt 4 Std auf 110° C (bei p_H 8—10: Zusatz von 5 n Natronlauge). Das ausgeschiedene weiße Kristallpulver ($C_{17}H_{15}O_4NNa_2$) wird aus siedendem Alkohol (80%ig) umkristallisiert. — Die Bildung von Komplexen mit I und II wurde bei p_H 2,5—4,4—9,35 und 12,4 untersucht. Komplexe mit I geben Pb, Ni, Co, Cd, Zn, La bei p_H 9,35, Co bei p_H 2,5, Cu, Al bei p_H 12,4, Mn bei p_H 4,4; Bi, As, Mo geben keine Komplexe, bei Th, Be, W erfolgt keine Reduktion an der Elektrode. Komplexe mit II geben: Pb bei p_H 9,35, ebenso Bi und La; Cu, Cd, Ni, Co bei p_H 12,4 (Co auch bei p_H 2,5); Zn gibt keine Komplexe, Al gibt keine Reduktion. Einige Komplexe sind so stabil, daß die polarographische Welle verschwindet. Man kann daher sowohl störende Elemente maskieren als auch andere polarographisch trennen.

A. von Wilpert

Komplexometrische Titrationen. Nach J. Kinnunen und B. Wennerstrand[2] erhält man bei diesen Titrationen *einen scharf erkennbaren Endpunkt*, wenn man mit einem Überschuß von Komplexon versetzt und zur *Rücktitration Mangan(II)-sulfatlösung und Eriochromschwarz T* als Indicator verwendet[3]. Es lassen sich so Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt, Vanadin, Chrom und wahrscheinlich auch Indium und Aluminium mit gutem Erfolg bestimmen. Ammoniumsalze stören die Bestimmungen nicht. — *Ausführung.* 1. *Bestimmung von Nickel oder Kobalt in technischen Sulfatlösungen.* Man fügt zu 20 ml schwachsaurer Lösung mit etwa 200 mg Ni oder Co 1 g Ammoniumacetat und so viel Ammoniak, daß etwas im Überschuß vorhanden ist, sowie 5 ml 10%ige NH_4F-Lösung und kocht auf. Nach Zugabe von 0,1 g Ascorbinsäure und etwa 37 ml 0,02 m Komplexonlösung, verdünnt man auf 250 ml, versetzt mit 10,00 ml 0,005 m Mangan(II)-sulfatlösung, die gegen 0,02 m Komplexonlösung eingestellt worden ist, und einigen Tr. 0,1%iger alkoholischer Eriochromschwarz T-Lösung und titriert mit 0,02 m Komplexonlösung auf Blaufärbung. — 2. *Ni in Dimethylglyoximfällungen, oder Co in Niederschlägen von Kobalt-α-nitroso-β-naphtholat.* Man löst den mit Wasser vom Filter gespülten Ni-Niederschlag in 5 ml konz. Salpetersäure und kocht 5 min lang. Der Co-Niederschlag wird mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Nach Neutralisation der Lösungen mit Ammoniak versetzt man mit 20 ml 10%iger Essigsäure und einem Überschuß von 0,02 m Mangan(II)-komplexonatlösung, kocht auf, verdünnt nach dem Abkühlen auf 200 ml und verfährt wie oben weiter. — *Kupferbestimmung.* Man gibt zur neutralen oder schwach sauren Kupferlösung ungefähr 1 g Ammoniumacetat

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 128—131 (1955) [Russisch]. Allun. Inst. chem. Reag., Moskau.

[2] Chemist-Analyst **44**, 33—34 (1955). Outokumpu Oy, Metallwerke, Pori (Fld).

[3] Vgl. auch J. Kinnunen und B. Wennerstrand, Metallurgia (Manchester) **50**, 149 (1954); vgl. diese Z. **145**, 433 (1955).

und 0,1 g Ascorbinsäure, fügt tropfenweise konz. Ammoniak bis zum Farbloswerden der Lösung (p_H 6) zu, versetzt mit einer gemessenen Menge 0,01 m Komplexonlösung im Überschuß, verdünnt auf 250 ml, gibt Indicator und Ammoniak bis zur Blaufärbung des Indicators zu und versetzt sofort mit einem Überschuß an 0,01 m Mangan(II)-sulfatlösung. Die Rücktitration auf Blaufärbung mit 0,01 m Komplexonlösung muß sofort erfolgen. — *Die Eisenbestimmung* wird wie die Kupferbestimmung durchgeführt. Man verwendet jedoch an Stelle von Acetat NH_4Cl und unterläßt die Neutralisation vor der Komplexonzugabe. — *Vanadinbestimmung.* Man gibt zur schwach sauren Vanadatlösung 0,5—1 g Natriumsulfit, kocht bis zur Blaufärbung, fügt einen kleinen Überschuß von 0,01 m Komplexonlösung oder 0,02 m Mangan(II)-komplexonatlösung zu, neutralisiert mit Ammoniak, bringt mit Eisessig auf p_H 2—4, kocht auf, verdünnt mit kaltem Wasser auf 200—300 ml, fügt 0,1 g Ascorbinsäure zu, macht schwach ammoniakalisch, gibt Indicator zu und titriert mit 0,01 m Mangan(II)-sulfat- bzw. 0,01 m Komplexonlösung. — *Die Chrombestimmung* erfolgt wie bei Vanadin; man kocht jedoch nach der Komplexonzugabe wenigstens 15 min lang. K. Brodersen

Die Stabilität von Ammoniumpurpurat (Murexid) kann nach F. W. Diggins[1] wesentlich erhöht werden, wenn es nicht in Äthanol, sondern in 2-Methoxyäthanol gelöst wird. Da es darin nur wenig löslich ist, wird es erst in wenig Wasser gelöst, filtriert und diese Lösung dann mit 2-Methoxyäthanol versetzt. Die Lösung, die bei Zimmertemperatur 1 Woche beständig ist, kann zur colorimetrischen Bestimmung des Calciums verwendet werden. G. Denk

Die analytische Anwendbarkeit von Polyphosphorsäuren als Komplexbildner statt Trilon B untersuchte L. Jankovits[2]. Versuche mit Natriumhexametaphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat und Natriumtetrapolyphosphat ergaben, daß bloß Natriumtripolyphosphat zur Bereitung einer stabilen Maßlösung und zur Verwendung an Stelle von Trilon B geeignet ist. Die Maßlösung kann nicht durch Vermischen von äquivalenten Mengen Natriummeta- und Natriumpyrophosphat bereitet werden, sondern wird durch Auflösen des durch Schmelzen aus Natriumammoniumhydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat bereiteten Tripolyphosphats dargestellt. Die Maßlösung darf höchstens 0,01 n sein, da in konzentrierteren Lösungen die Komplexbildung nicht mehr stöchiometrisch erfolgt. Zum Ansetzen der Lösung wird Wasser, oder besser 0,01 n Natriumhydroxydlösung verwendet. Der Titer einer solchen Lösung ändert sich binnen 10—15 Tagen sehr wenig. Bei der Bestimmung von Calcium und Magnesium wird die Lösung mit einer Pufferlösung (8,25 g Ammoniumchlorid und 113 ml konz. Ammoniak im Liter) auf p_H 10—11 gebracht und in Gegenwart von Eriochromschwarz T bei Raumtemperatur am besten mit einer mittels einer 0,01 n Natriumhydroxydlösung angesetzten, im Liter 3,677 g Natriumtripolyphosphat enthaltenden Maßlösung titriert. Der Farbumschlag ist gut sichtbar und obwohl hierzu um 1–2 Tr. Maßlösung mehr nötig sind als beim Titrieren mit Trilon B, ist dieses doch gut ersetzbar durch die Polyphosphatlösung. J. Plank

Über mögliche Anwendungen von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol als analytischem Reagens stellten K. L. Cheng und R. H. Bray[3] Versuche an. Die Verbindung gibt mit zahlreichen Metall-Ionen Chelatverbindungen, die meist gelb bis rot, bei

[1] Analyst (London) **80**, 401—402 (1955). St. Mary's Hosp., London.

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 365—373 (1954) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus. fass.) Techn. Univ., Budapest.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 782—785 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

Pd und Co grünlich gefärbt sind. Die meisten Chelate sind in Amylalkohol, die von Ni, Co, Cd, Zn auch in CCl_4 löslich. Auf Grund der Färbung der organischen Phase oder auf Grund der Niederschlagsbildung aus wäßriger Lösung können Cd, Cu, Hg^{II}, Co, Ni, Zn, La, In, Cs, Eu mit den Empfindlichkeiten 0,2 –0,5 μg; Pd, U^{VI}, Bi, Pb, Fe mit geringerer Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Alkali-, Erdalkalimetalle und einige andere geben weder Niederschläge noch Färbungen. — Der Farbstoff kann als Indicator bei komplexometrischen Titrationen, besonders von Zn, Cu und Cd dienen; er hat gegenüber Eriochromschwarz T oder Murexid den Vorteil, daß die Erdalkalien nicht stören, wenn in schwach saurem Medium titriert wird. Man bringt die 5—25 mg Metall enthaltende Lösung bei Zn oder Cd mit Natriumacetat auf p_H 5—7, versetzt bei Cu mit 1 ml Eisessig, fügt 3 –4 Tr. der 0,1%igen Lösung des Farbstoffs in Methanol zu und titriert mit 0,1 m Komplexonlösung bis zum scharfen Farbumschlag von Rot nach Gelb bzw. Gelblichgrün. — Auf Grund der Chelatbildung können auch colorimetrische Bestimmungen durchgeführt werden. Für die *Bestimmung von Zn, Cu oder Ni* bringt man 10 ml der Lösungen mit 0—10 μg Metall durch Zusatz von Essigsäure oder Natriumacetat auf den geeigneten p_H-Wert und schüttelt dann mit 10 ml der 0,001%-Lösung des Farbstoffs in Isoamylalkohol aus. Die Farbe der organischen Schicht wird für Zn, Cu bzw. Ni bei 555,560 bzw. 560 mμ gemessen. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Kobalt kann als grüner Komplex bestimmt werden, der das Co dreiwertig enthält (Messung bei 640 mμ). — Maskierungsmittel für Metalle sind Cyanid (in dessen Gegenwart nur Bi und Pb reagieren), Fluorid oder Citrat, die Fe^{III}, Bi, Pb, Th und Pt maskierten), sowie Komplexon III (das die Reaktion aller Metalle verhindert). K. Brodersen

Die Titrationsmethoden mit Kupfer(III)-perjodat oder Kupfer(III)-tellurat überprüften D. A. Keyworth und K. G. Stone[1]. Nach ihren Versuchen ist im *Millimolbereich* der Endpunkt der Titration visuell sehr ungenau festzustellen, auch die potentiometrische Titration ist unbrauchbar. Die besten Werte werden nach dem Dead stop-Verfahren erhalten, wenn man an die Platinelektroden eine Spannung von 100—200 mV anlegt. Von anorganischen Substanzen geben *Thiosulfat-* und *Cyanid*-Ion verhältnismäßig die besten Resultate, doch ist die Reproduzierbarkeit auch hier nicht sehr befriedigend, außerdem hat die Konzentration der Stoffe einen großen Einfluß auf die Ergebnisse. Bei der Bestimmung von Jodid, Jodat, Sulfit, Arsenit, Cyanoferrat(II) wurden keine brauchbaren Resultate erhalten, ebensowenig ist das Verfahren zur Bestimmung organischer Substanzen (Glucose, Tartrat) in Millimolmengen anwendbar. In *Milligrammengen* könnten nach Meinung der Verff. die Schwierigkeiten kleiner sein, so daß es nicht ausgeschlossen ist, auf empirischem Wege befriedigende Ergebnisse zu erzielen[2]. K. Brodersen

Einen Überblick über die bisher bearbeiteten Anwendungsmöglichkeiten von Thioacetamid in der analytischen Chemie gibt H. Flaschka[3]. Verf. empfiehlt die Verwendung von Thioacetamid als vorteilhaften Ersatz für Schwefelwasserstoff sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analyse. Die Kombination mit Komplexbildnern (Komplexon[4]) bietet die Möglichkeit, Trennungen durchzuführen, die bei Gebrauch von H_2S nicht möglich sind. F. Schärtl

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 833—835 (1955). State Coll., East Lansing, Mich. (USA).

[2] Siehe dazu G. Beck, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **35**, 169 (1950); **36/37**, 245 (1951); **38**, 1, 152 (1951); **39**, 22, 147 (1952); **40**, 258 (1953); Anal. chim. Acta **9**, 241 (1953); vgl. diese Z. **135**, 217 (1952); **136**, 54, 375 (1952); **139**, 123 (1953); **140**, 237 (1953); **142**, 67 (1954); **146**, 147 (1955).

[3] Chemist-Analyst **44**, 2—7 (1955). Univ. Graz (Österreich).

[4] Vgl. Flaschka, H.: diese Z. **137**, 107 (1952).

Das Verhalten von Oxin, 2-Methyl-oxin, 5-Nitroso-oxin und 2-Methyl-5-nitroso-oxin als Fällungsreagentien gegenüber Aluminium-, Yttrium-, Gallium-, Indium- und Thallium(III)-Ionen wird von R. G. W. HOLLINGSHEAD[1] untersucht. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei den früher durchgeführten Versuchen mit 5-Methyl-7-nitroso-oxin[2]. In der obigen Reihenfolge zeigen die Reagentien eine zunehmende Selektivität gegenüber den Metallsalzen. Oxin gibt mit allen Metallen bei p_H 5,3 und 8,35 Fällungen (p_L = 3,24—4,84[2]), 2-Methyloxin gibt mit Al keinen Niederschlag, durch 5-Nitrosooxin werden Al, Y, Ga und In nicht gefällt und 2-Methyl-5-nitrosooxin schließlich reagiert mit überhaupt keinem Metall der III B-Gruppe. Soweit Niederschläge auftreten, besitzen die Reaktionen ungefähr die gleiche Empfindlichkeit: die p_L-Werte[2] liegen in der Nähe von p_L = 4,2. Der Verf. sucht die Ergebnisse theoretisch zu deuten. H. KURTENACKER

Über die Verwendung von 5-Nitroso-oxin (**8-Oxy-5-nitrosochinolin**) in der Analyse berichten auch H. IRVING, R. G. W. HOLLINGSHEAD und G. HARRIS[3]. Das Reagens gibt mit Metallen keine quantitativen Fällungen. Aus einer Kupfersulfatlösung z. B. werden damit unter verschiedenen Bedingungen nur 90—98,5%, aus einer Zinksalzlösung nur rund 75% gefällt. G. DENK

Physikochemische Betrachtungen zu Metallfällungen und -trennungen. C. E. A. SHANAHAN[4] weist in einer kurzen Übersicht auf die theoretischen Zusammenhänge hin, die bei der analytischen Trennung durch Fällung als Sulfid oder Hydroxyd maßgebend sind — Massenwirkungsgesetz, Löslichkeitsprodukt, Aktivität, Beeinflussung der Löslichkeit, Teilchengröße, Komplexbildung und Aussalzen — sowie auf die bei elektrolytischen Trennungen maßgebenden Faktoren — Einzelpotential, dessen Konzentrationsabhängigkeit, Stromspannungskurve, Zersetzungs- und Überspannung , insbesondere wenn eine Quecksilberkathode verwendet wird.
K. CRUSE

Zur Rückgewinnung des Chloroforms, das bei Dithizonextraktionen Verwendung gefunden hat, empfehlen J. B. MULLIN und J. P. RILEY[5] folgendes Verfahren. Man destilliert das verunreinigte Chloroform durch eine Schicht einer 10%igen wäßrigen Lösung von Natriumsulfit. Das Destillat wird mit einer 3%igen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid oder mit Portionen von 10%iger Na_2SO_3-Lösung geschüttelt, bis die wäßrige Phase farblos ist. Dann destilliert man das Chloroform nochmal über Kalk oder Aktivkohle in etwa 1% seines Volumens an frisch destilliertem Äthanol. Wenn das ursprüngliche Chloroform sehr verunreinigt war, gibt eine zweite Destillation, die aber im allgemeinen nicht notwendig ist, ein beständigeres Produkt. — Das so behandelte Chloroform greift Dithizon nicht an; das mit dem Cloroform hergestellte Dithizonreagens ist also vollkommen beständig.
A. KURTENACKER

Um bei der Vakuumdestillation ein gleichmäßiges Sieden zu erreichen, konstruierten A. ROSE und W. W. SANDERS[6] einen Rührer, der aus einem Glasstab be-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 401—407 (1955). British Drug Houses Ltd., Poole, Dorset (England).

[2] HOLLINGSHEAD, R. G. W.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 201 (1955); vgl. diese Z. **148**, 146 (1955).

[3] Analyst (London) **80**, 260—268 (1955). Inorg. chem. Lab., Oxford und Brit. Drug Houses, Ltd; Poole, Dorset (England).

[4] Metallurgia (Manchester) **51**, 255—261 (1955). R. T. S. C. Labs., Whitchurch, Aylesbury (England).

[5] Analyst (London) **80**, 316—317 (1955). Univ. Liverpool (England).

[6] Analyt. Chemistry **27**, 331–332 (1955). Univ. State College, Pa. (USA).

steht, auf dem übereinander schirmähnliche Glocken angebracht sind. An seinem unteren Ende trägt er eine Spiralfeder, am oberen Ende einen Eisenkern, wodurch der Rührer durch einen Magneten von außen auf und ab bewegt werden kann. Es war damit möglich, Methyloleat und ähnliche Substanzen bei 1 mm Hg 170 Std im ruhigen Sieden zu halten. G. Denk

Mikrobürette. M. R. Verma und V. M. Bhuchar[1] geben eine Verbesserung der Mikrobürette nach Koch an, bei der Gummiverbindungen vermieden sind und die teure Platinspitze durch eine auswechselbare Glasspitze ersetzt ist. Abb. 1 enthält eine Skizze der vorgeschlagenen Bürette. A. Kurtenacker

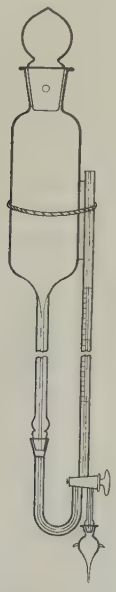


Abb. 1. Mikrobürette nach Verma und Bhuchar

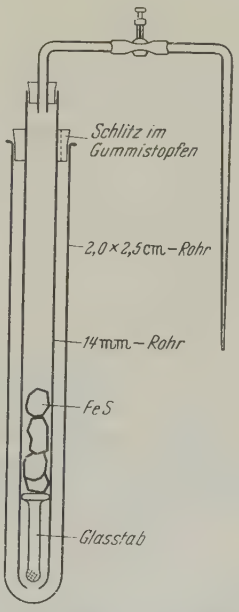


Abb. 2. Mikroschwefelwasserstoffapparat nach Baker und Stouffer

Schwefelwasserstoffapparate. Ein abgeänderter *Schwefelwasserstoffapparat für hohen Druck* wird von P. Heath[2] beschrieben[3]. Der von L. C. W. Baker und J. E. Stouffer[4] angegebene *Mikro-Kippapparat* (Abb. 2) ist leicht aus Proberöhren herzustellen. A. Kurtenacker

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Für die Bestimmung von Wasser mit dem Karl-Fischer-Reagens empfehlen E. D. Peters und J. L. Jungnickel[5] den *Monomethyläther von Äthylenglykol*

[1] Chemist-Analyst **44**, 26 (1955). National Physical Lab., New Delhi (Indien).

[2] Analyst (London) **79** 787—788 (1954). Techn. College, Dagenham, Essex.

[3] Vgl. J. T. Stock und P. Heath, Analyst (London) **76**, 496 (1951); vgl. diese Z. **136**, 300 (1952).

[4] J. chem. Educat. **31**, 593 (1954). Univ. Boston, Massachusetts (USA).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 450 –453 (1955). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

(*Methylcellosolve*) als Lösungsmittel. Gegenüber dem sonst üblichen Methanol hat er den Vorteil, daß die Lösung ihren Titer besser hält und daß es weniger Nebenreaktionen gibt. So kann damit auch bei Anwesenheit von freien Ketonen bei 0° C das Wasser titriert werden. Dagegen stören niedrige Aldehyde (bis C_6), ausgenommen Formaldehyd. Der Endpunkt kann nicht nur visuell, sondern auch nach der Dead stop-Methode in direkter Titration ermittelt werden. — Für 1 l Maßflüssigkeit löst man 133 g Jod in 425 ml Pyridin, versetzt mit 425 ml Methylcellosolve, kühlt mit Eiswasser und gibt langsam unter Rühren 70 ml flüssiges SO_2 hinzu. — Eine geeignete Bürette, die durch Siphonwirkung aus der Vorratsflasche gefüllt wird, wurde entwickelt. — Um Wasser aus Kohlenwasserstoffen auszuschütteln, z. B. mit Äthylglykol, wird ein Kolben mit seitlichem Ansatz beschrieben, in welchem sowohl die Extraktion als auch die Titration durchgeführt werden können. G. Denk

Alkalimetalle. O. Tomíček und R. Pulpán[1] entwickeln ein Verfahren, um mit Hilfe einer Glaselektrode als Indicatorelektrode *potentiometrische Natriumbestimmungen* durchzuführen. Titriert wird mit Zinkuranylacetatlösung in 85 bis 95%iger äthanolischer Lösung. Im Äquivalenzpunkt ergibt sich ein scharfer Potentialsprung. 1—7 mg Na werden mit guter Genauigkeit erfaßt. Kalium-Ionen stören nicht, wenn ihre Menge nicht größer ist als die Natriummenge. Bei größerem Kaliumgehalt tritt kein Potentialsprung ein. — *Ausführung.* Von den zwei untersuchten Laboratoriumsgläsern „Jena 20" und „K 35" gibt besonders das erste eine Elektrode, deren Potential fast unabhängig vom p_H-Wert der Lösung ist. Bei der Elektrode aus dem Glas K 35 ist die Wasserstoff-Funktion nicht ganz unterdrückt, die Elektrode reagiert also nicht nur auf die Änderung der Konzentration der Natrium-Ionen, sondern zu einem gewissen Betrag auch auf die Wasserstoff-Ionen. Aus beiden Gläsern wurden Elektroden in Kölbchenform geblasen mit etwa 20 mm oder kleinerem Durchmesser, einer Wandstärke von 0,05—0,25 mm und einer Rohrlänge von etwa 10 cm. In den 50 ml fassenden Titrierbecher, der mit einem Rührer versehen ist, tauchen die mit 0,1 m KCl-Lösung gefüllten und mit Agar-Stopfen verschlossenen Heber von zwei Kalomelelektroden. Über einen von diesen Hebern ist das Rohr der Glaselektrode geschoben. In das Titriergefäß kommen 25 ml 98%iges Äthanol und 1—3 ml der zu titrierenden wäßrigen oder äthanolischen Lösung. Die Äthanolmenge muß so bemessen sein, daß die Lösung im Äquivalenzpunkt etwa 90% Äthanol enthält. (Bei 80% Äthanol tritt kein Potentialsprung mehr auf.) Die Maßflüssigkeit, die in bezug auf Na etwa 0,06 n ist, wird hergestellt durch Mischen der Lösung von 10 g Uranylacetat + 2 ml Eisessig in 60 ml Wasser mit der Lösung von 30 g Zinkacetat + 1 ml Eisessig in 60 ml Wasser. Die Mikrobürette zur Aufnahme der Maßlösung faßt 2 ml. Man titriert auf die übliche Art bei 20° C unter Verwendung eines empfindlichen Millivoltmeters. Die Einstellung der Potentiale braucht in der Nähe des Äquivalenzpunktes etwa 1—5 min. H. Kurtenacker

H. J. Cluley[2] überprüfte *zwei Modifikationen der Kaliumbestimmung als Tetraphenyloborat*, nämlich die Verfahren von W. Geilmann und W. Gebauhr[3] sowie von M. Kohler[4]. Das erste Verfahren (Fällung bei p_H 6,5) gibt genaue Resultate, auch wenn man bei 20° C statt bei 40° fällt; um einen gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten, muß das Reagens tropfenweise unter ständigem Rühren zugefügt werden. Bei dem Verfahren von Kohler (Fällung aus 0,1 n mineralsaurer Lösung) ergeben sich leicht zu hohe Resultate infolge Mitfällung von Zersetzungsprodukten

[1] Chem. Listy **49**, 497—502 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Analyst (London) **80**, 354—364 (1955). Gen. Electric Co. Ltd., Wembley, Middlesex u. Sir John Cass College, London (England).

[3] Diese Z. **139**, 161 (1953).

[4] Diese Z. **138**, 9 (1953).

des Reagensüberschusses. In 0,01 n salzsaurer Lösung ist das Tetraphenyloborat beständig. CLULEY zieht daher vor, bei dieser Acidität (p_H 2) zu arbeiten. Unter den angegebenen Bedingungen ergeben sowohl die Methode von GEILMANN und GEBAUHR als auch die von KOHLER für Kaliummengen von 1—24 mg K_2O genaue Werte. Bei p_H 6,5 sind auch noch Bestimmungen bis herab zu 0,3 mg K_2O mit brauchbarer Genauigkeit möglich, bei p_H 2 fallen die Bestimmungen in diesem Bereich zu niedrig aus. Die Bestimmung bei p_H 2 wird nicht gestört durch Anwesenheit von je 100 mg MgO, CaO, BaO, ZnO, PbO, Al_2O_3, Fe_2O_3, je 10 mg Cr_2O_3, CuO. CoO, MnO, NiO, je 2 mg TiO_2, As_2O_3, Sb_2O_3. Das gleiche gilt für die Fällung bei p_H 6,5, wenn man 1 g Komplexon III vor der Fällung zugibt. — Die Verfahren werden von CLULEY für die *Kaliumbestimmung im Glas und in feuerfesten Materialien* angewendet. — *Bestimmung in Gläsern.* Man wägt von der fein zerriebenen und bei 110° C getrockneten Probe 0,1—1,0 g ab. Die Einwaage soll nicht mehr als 24 mg K_2O und nicht weniger als 1,5 mg K_2O für die p_H 2-Methode bzw. 0,5 g K_2O für die p_H 6,5-Methode enthalten. Man erwärmt mit 5—10 ml 40%iger Flußsäure und 1 ml 72%iger Perchlorsäure und verdampft nach Zugabe von noch 1 ml Perchlorsäure zur Trockne. Der Rückstand wird entweder mit 10 ml 0,1 n Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren mit Wasser auf 90 ml verdünnt, oder man löst den Rückstand in 20 ml 5%iger Komplexon III-lösung, filtriert, verdünnt mit Wasser auf 90 ml, versetzt mit 3 Tr. Bromkresolpurpurindicator und fügt n NaOH-Lösung bis gerade zum Farbumschlag in Purpur zu. Die auf die eine oder andere Art hergestellte Lösung wird auf 20° C gebracht und dann tropfenweise unter ständigem Rühren mit 8 ml frisch hergestellter, nach Zusatz von 0,5 g Aluminiumhydroxydgel vollkommen klar filtrierter 3,4%iger Natriumtetraphenyloboratlösung versetzt. Nach 30 min filtriert man durch einen Glasfiltertiegel (Nr. 4), wäscht 8—10 mal mit gesättigter $KB(C_6H_5)_4$-Lösung und schließlich einmal mit 1—2 ml Wasser, trocknet 1 Std bei 120° C und wägt. Gleichzeitig führt man einen Blindversuch mit den Reagentien durch, dem man zur Sicherung vollständiger Fällung 5 ml Standard-KCl-Lösung (5 g im Liter) zugibt. Der Umrechnungsfaktor von Niederschlag auf K_2O beträgt 0,13143. — *Feuerfeste Materialien (Silicatmineralien)* werden in bekannter Art nach LAWRENCE SMITH aufgeschlossen. Die erhaltene Lösung wird wie angegeben weiterverarbeitet.

Die *Kaliumbestimmung mit Kalignost* (Natriumtetraphenyloborat) haben auch K. SPOREK und A. F. WILLIAMS[1] neuen kritischen Prüfungen unterzogen. Die Verff. kommen zu dem Ergebnis, daß man Zersetzungen des überschüssigen Reagenses in der sauren Lösung vermeiden kann, wenn man bei 0° C fällt. Die Lösung soll bei der Fällung 0,2—0,66 n sauer sein, um gute Filtrierbarkeit des Niederschlages zu erreichen. Außerdem werden in 0,2—0,6 n saurer Lösung Mitfällungen von Hydroxyden vermieden. Man erhält keine Störung durch SO_4^{--}, NO_3^-, Ba^{++}, Ca^{++}, Cd^{++}, Cr^{3+}, Co^{++}, Cu^{++}, Fe^{++}, Fe^{3+}, Pb^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Na, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Ti^{3+}, VO_2^{++} und Zn^{++}. Störende Ionen wie Hg^{++} und Th^{4+} müssen vorher entfernt werden. Mit Hilfe der beschriebenen Methode kann man 8—25 mg Kalium in 75 ml auf ± 1% genau gravimetrisch bestimmen. — *Ausführung.* Zur etwa 20 mg Kalium enthaltenden Untersuchungslösung gibt man 2 ml 10 n Salzsäure, verdünnt auf 50 ml, läßt 10 min in Eiswasser stehen, fällt mit 25 ml auf 0° C gekühlter 1%iger Kalignostlösung, läßt weitere 10 min im Eiswasser stehen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4, wäscht 3 mal mit je 10 ml gesättigter Kaliumtetraphenyloboratlösung, trocknet 1 Std bei 110°—120° C und wägt. Die Waschlösung muß nicht gekühlt werden. Der Umrechnungsfaktor auf Kalium beträgt 0,10912. K. BRODERSEN

[1] Analyst (London) **80**, 347—354 (1955). Imp. Chem. Inst., Ltd., Stevenston, Ayrs. (England).

J. de la Rubia-Pacheco und F. Blasco-López-Rubio[1] empfehlen eine rasch ausführbare *turbidimetrische Kaliumbestimmung als Kaliumtetraphenyloborat*. Unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen ist das Beersche Gesetz im Bereich 5 –100 μg K_2O erfüllt. Darüber hinaus kann die Bestimmung bis etwa 300 μg K_2O mit etwas geringerer Genauigkeit durchgeführt werden, bis 700 μg K_2O sind ungefähre Bestimmungen möglich. Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} stören nicht; NH_4^+, Rb^+ und Cs^+ müssen abwesend sein. *Kaliumbestimmungen in Bodenproben* ergaben gute Übereinstimmung mit Standardmethoden. — *Ausführung. Pufferlösung* p_H 2. Man löst 21,008 g Citronensäure in 200 ml n Natronlauge und füllt mit Wasser auf 1 l auf. 30,9 ml dieser Lösung werden mit 69,1 ml 0,1 n Salzsäure gemischt. — *Stabilisierte Reagenslösung.* Man löst 3 g Natriumtetraphenyloborat in 20 ml Boratpuffer p_H 9 (85 ml einer Lösung von 19,1 g Borax im Liter + 15 ml 0,1 n Salzsäure) oder in 20 ml Phosphatpuffer p_H 8 (19,45 ml 0,2 m Na_2HPO_4-Lösung + 0,55 ml 0,1 m Citronensäurelösung), füllt auf 100 ml auf, erwärmt 1 min auf 70° C und filtriert, wenn nötig wiederholt, bis eine klare Lösung erhalten wird; diese ist mindestens dreißig Tage beständig. — *Bestimmung.* In dem zylindrischen Photometergefäß, das bei einer Schichtdicke von 15 mm genau 5 ml faßt, verdampft man 1 ml der zu untersuchenden essig-, salzsauren oder neutralen Lösung (5—300 μg K_2O) bei 70—80° C zur Trockne. Den Rückstand löst man in 0,1 –0,2 ml Pufferlösung p_H 2, versetzt mit 0,2 ml Reagenslösung, schüttelt 1—2 min, gibt noch 1 ml Pufferlösung p_H 2 zu und füllt auf 5 ml auf. Nach dem Durchmischen durch wiederholtes Hin- und Herneigen, spätestens aber nach 2 Std, führt man die turbidimetrische Messung durch. Die Verff. verwandten dazu ein Photometer ETCO, Modell 308 B und weißes Licht. Irmgard Schweitzer

Eine einfache Rechenmethode zur indirekten Bestimmung von Kalium und Natrium nebeneinander gibt B. Varga[2] an. Man dividiert das Molgewicht von Kaliumchlorid durch die Differenz der Molgewichte von Kaliumchlorid und Natriumchlorid und verwendet den so erhaltenen Quotienten bei der Berechnung als Faktor:
also 74,554 (KCl) — 58,454 (NaCl) = 16,099;

$$74{,}554 : 16{,}099 = 4{,}6309.$$

Mit diesem Faktor multipliziert man die Differenz aus dem Gesamtgewicht der Chloride und der aus der Chlorbestimmung nach Volhard auf Natriumchlorid gerechneten Menge. Man erhält so die Menge des Kaliumchlorids, z. B.:

KCl + NaCl =	147,7 mg
86,5 mg Cl nach Volhard als NaCl	142,5 mg
	5,2 mg;

$5{,}2 \times 4{,}631 = 24{,}0$ mg KCl,
147,7 — 24,0 = 123,7 mg NaCl. J. Plank

V. E. Pluščev und B. G. Koršunov[3] überprüfen die alte Vorschrift von N. A. Tananaev und E. P. Harmasch[4] *zur Bestimmung des Cäsiums als Cäsiumwismutjodid* und ändern sie entsprechend ab, da nicht alle Chloride (und besonders Sulfate) in Eisessig löslich sind. Die Chloride werden auf dem Sandbad trocken gedampft, in möglichst wenig (1—3 ml) Wasser gelöst, sodann werden je nach dem Cs-Gehalt (10—160 mg) 2—13 ml Eisessig zugegeben (die Lösung soll wenigstens 85% Eis-

[1] Inform. Quím. analít. **9**, 1—9, 21 (1955). Inst. Nacion. de Colonización (Span.).
[2] Magyar Kémikusok Lapja **10**, 122—123 (1955) [Ungarisch].
[3] Ž. anal. Chim. **10**, 119—123 (1955) [Russisch]. Lomonossow-Inst. für feinchem. Technol., Moskau.
[4] Diese Z. **89**, 256 (1932).

essig enthalten). Dann wird erhitzt und je nach der Cs-Menge mit 2—7 ml Fällungsreagens das Cs als $Cs_3Bi_2J_9$ ausgefällt. Nach 1—$1^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird filtriert (Tiegel Nr. 4) und mit Eisessig bis zum Verschwinden der Gelbfärbung (bis 25 ml) nachgewaschen. Der Niederschlag wird bei 140—145° C getrocknet und gewogen. — *Fällungsreagens.* 5 g Bi_2O_3 und 17 g KJ werden trocken vermischt, 50 ml Eisessig (wenigstens 95%ig) zugegeben und zum Sieden erhitzt. — *Pollucit.* 0,25—0,40 g des zerkleinerten (100—120 mesh) Minerals werden mit 15 ml konz. Salzsäure 3mal zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt (Nachwaschen bis zum Verschwinden der Natriumsilicomolybdatreaktion) und das Filtrat zur Trockne verdampft. Man setzt 1 ml Äthylalkohol (1:1), 5 ml Eisessig und Fällungsreagens hinzu und verfährt weiter wie oben. — In reinen Cs-Salzen wurden im Mittel 99,75% des angewandten Cäsiums wiedergefunden. Bei der Trennung von Na, K, Li, Mg, Ca, Al und Rb wurden 99,7% des Cs erhalten, jedoch darf die Rb-Menge nicht mehr als die 3fache der Cs-Menge betragen. Beleganalysen, geprüft durch Vergleich mit dem Bromostannatverfahren[1] ergaben eine bessere Übereinstimmung als die nach Tananaev gleichzeitig durchgeführten Analysen. A. von Wilpert

In einer Arbeit über die *flammenphotometrische Bestimmung der Alkalimetalle* berichten E. Pungor und E. E. Zapp[2] über die gegenseitige Störung der Emission dieser Metalle. Die Untersuchungen wurden mit einem Beckman DU-Spektrophotometer ausgeführt. Zur Zerstäubung diente ein aus rostfreiem Stahl hergestellter Zerstäuber mit Nickelcapillare ohne Nebelkammer. Die Emission von Li und Na in der Knallgasflamme wird auch durch die 50fache Menge der übrigen Alkalimetalle nicht gestört, ebensowenig beeinträchtigen Li und Na die Emission der übrigen Alkalimetalle. K, Rb und Cs stören sich gegenseitig. Cs stört die Emission von K stärker als Rb, ebenso stört Cs auch Rb stärker als K. Erhöhung der Zerstäubungsgeschwindigkeit ist ohne besonderen Einfluß. Von fremden Ionen stören Ammoniumsulfat und Ammoniumphosphat die Emission von Na, Überchlorsäure erhöht diese. Ähnlich ist der Einfluß beim K. Eine Erklärung der gegenseitigen Störung findet sich in der leichten Ionisierbarkeit der schwereren Alkalimetalle. Überchlorsäure zerfällt in der Flamme und die freiwerdende Energie fördert die Emission, wenn die Anregungs- und Ionisationsenergie größer ist, wie z. B. bei Natrium, oder ist ohne Einfluß, wenn die Energien kleiner sind, wie z. B. bei Kalium. J. Plank

Kupfer. F. Sierra und C. Abrisqueta[3] geben Arbeitsvorschriften für die *Kupferbestimmung als* $Cu[Hg(SCN)_4]$ in Gegenwart größerer Mengen an Fe^{3+}, Al^{3+} oder Cr^{3+}. Es ist doppelte Fällung aus glycerinhaltiger Lösung notwendig, wobei Eisen mit Phosphorsäure komplex gebunden wird. — Durch Umsatz des $Cu[Hg(SCN)_4]$-Niederschlages mit Kaliumjodid und Titration des freigesetzten Jods mit Thiosulfatlösung ist auch eine jodometrische Kupferbestimmung möglich. — *Ausführung. Kupferbestimmung neben Eisen.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit 10 ml 10%iger Glycerinlösung, fügt 1 ml konz. Schwefelsäure und 20 ml 18%ige Dinatriumphosphatlösung zu, bringt im Wasserbad auf 40° C und fügt tropfenweise unter Rühren das Fällungsreagens zu, das aus einer 10%igen Ammoniumquecksilber(II)-rhodanidlösung mit weiterem 0,1% Ammoniumrhodanidgehalt besteht. Für Cu-Mengen über 0,1 g verwendet man ein Reagensvolumen, das doppelt so groß ist

[1] Feldman, R. W.: Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **11**, 1017 (1938).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 117—122 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus. fass.) Univ. Budapest.

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **50**, 421—426 (1954). Inst. „Alonso Barba" del C.S.I.C., Murcia (Spanien).

wie das Volumen der Lösung. Nach der Fällung läßt man auf 20° C abkühlen, filtriert nach 2 Std durch einen Filtertiegel und wäscht ein- bis zweimal mit 2%iger Ammoniumquecksilber(II)-rhodanidlösung, die 5% Phosphorsäure enthält. Der Niederschlag im Tiegel wird dann mit 1:8 verdünnter Ammoniaklösung in geringem Überschuß unter Zusatz von 2 Tr. 20%iger NaOH-Lösung zersetzt und durch tropfenweise Zugabe von 50%iger Ammoniumrhodanidlösung in den blauen Kupferamminkomplex übergeführt; etwa anwesendes Eisen fällt dabei als Hydroxyd aus. Die Lösung wird hierauf mit einem geringen Überschuß an Schwefelsäure angesäuert und zur neuerlichen Fällung nochmals wie oben angegeben behandelt. Der filtrierte und zum Schluß mit 0,25%iger Reagenslösung und mit Wasser gewaschene Niederschlag wird bei 105° C getrocknet und gewogen. Bei 100—200-fachem Fe^{3+}-Überschuß sind die Resultate auf etwa 0,8—1% genau. — *In Gegenwart von* Al^{3+} *oder* Cr^{3+} verfährt man wie oben, nur wird bei Aluminium beim Fällen die Phosphorsäure durch 5 n Schwefelsäure ersetzt und der Phosphorsäurezusatz zur Waschflüssigkeit weggelassen. In Anwesenheit von Chrom wird die Phosphorsäure nur beim Umfällen durch 5 n Schwefelsäure ersetzt. — *Zur jodometrischen Bestimmung* wird der wie oben erhaltene, abfiltrierte Niederschlag mit 2%iger Ammoniumquecksilber(II)-rhodanidlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Dann gibt man auf den Niederschlag KJ-Kristalle, durchsticht das Filter, spült das Jod mit KJ-Lösung in das Filtrat und titriert dort nach Stärkezusatz mit Thiosulfatlösung. Die Bestimmung ist auf etwa 1% genau.

Irmgard Schweitzer

Die jodometrische Kupferbestimmung neben Eisen wird nach R. B. Martin[1] zweckmäßig bei p_H 3,5—4,0 ausgeführt. Anwesendes Eisen wird durch Zusatz von Fluorid maskiert. Man gibt zur sauren Kupferlösung 3 Tr. Methylorangelösung und versetzt tropfenweise mit Ammoniak bis die Purpurfärbung (Rot des Methylorange + Blau des Kupfer-Ion) in Grünfärbung (Methylorange-Gelb + Kupfer-Ionen-Blau) umschlägt. (Der p_H-Umschlagsbereich des Methylorange beträgt 3,1—4,4.) Anschließend gibt man NH_4HF_2 zu, wobei die Lösung wieder purpurfarben wird. Der Endpunkt der jodometrischen Kupferbestimmung von Stärkeblau nach Rot soll ebenso gut erkannt werden können wie ohne Methylorangezusatz von Blau nach Farblos.

K. Brodersen

Zur spektrophotometrischen Kupferbestimmung verwenden R. T. Pflaum, A. I. Popov und N. C. Goodspeed[2] den purpurroten, beständigen Komplex von Cu^{I} mit 2,2′-*Dichinolyl* (*Cuproin*) in wäßriger Dimethylformamidlösung (1:1). Da das Lösungsmittel selbst Cu^{II} zu Cu^{I} reduziert, ist der Zusatz eines besonderen Reduktionsmittels nicht erforderlich. Absorptionsmaxima des Komplexes befinden sich bei 358 mμ und 545 mμ. Das Reagens in reinem Lösungsmittel (ebenso auch in Isoamylalkohol) weist Absorptionsmaxima bei 315, 326 und 338 mμ auf. Die Farbreaktion ist weitgehend spezifisch für Kupfer, daher wird die Bestimmung durch Fremd-Ionen nur wenig gestört. Störungen durch gefärbte Ionen lassen sich durch Verwendung entsprechender Blindlösungen vermeiden. Eine Tabelle im Original gibt für 20 Fremd-Ionen die Höchstmengen an, die jeweils vorhanden sein dürfen. Danach muß Ag abwesend sein. Von Fe^{3+} und Pb^{2+} sind 10 ppm zulässig. Alle anderen untersuchten Kationen und Anionen stören erst, wenn ihre Konzentration 300—2000 ppm erreicht. Das von den Verff. benutzte Dimethylformamid wurde durch 24stündige Behandlung mit Bariumoxyd und anschließende Destillation gereinigt; verwendet wurde die Fraktion mit Kp 151° ± 1° C. — *Arbeitsweise.* Zu 0,5 g der Probe gibt man 20 ml 6 n Salzsäure, erhitzt zum Sieden, kühlt ab, gibt

[1] Analyst (London) **80**, 318 (1955). American Univ., Beirut (Libanon).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 253—255 (1955). Univ. Iowa City, Iowa (USA).

je 5 ml konz. Salpeter- und Schwefelsäure zu und dampft bis zum Rauchen ein. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 30 ml Wasser, kocht (zur Auflösung löslicher Salze), filtriert unlösliche Sulfate und Silicate ab, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser und füllt das Filtrat auf ein geeignetes Volumen auf. Sodann fügt man 1 g Weinsäure zu und stellt den p_H-Wert mit verd. Natronlauge auf 5,0—6,0 ein. 5 ml dieser Lösung gibt man zu 12,5 ml Reagenslösung (10^{-3} m 2,2′-Dichinolyl in Dimethylformamid) und verdünnt mit dest. Wasser auf 25 ml. Eine Blindlösung bereitet man durch Mischen von 5 ml Probelösung mit 12,5 ml Dimethylformamid und Verdünnen auf ebenfalls 25 ml. Die Messung erfolgt bei 545 mμ. — Das Beersche Gesetz ist gültig. Die mitgeteilten Analysenergebnisse einiger ausgewählter Proben (mit 0,2—7,7% Cu) weisen einen Fehler von maximal 0,04% Cu auf.

F. Schärtl

Über die Extraktion von Kupfer(II)-thiocyanat mit Tributylphosphat stellten L. M. Melnick und H. Freiser[1] Untersuchungen in Fortführung entsprechender Versuche über Eisen(III)-thiocyanat an[2]. Es ergab sich, daß Kupfer(II)-thiocyanat aus wäßrigen Lösungen mit Tributylphosphat quantitativ ausgeschüttelt werden kann, wenn der p_H-Wert im Bereich 2,58 5,13 liegt, das Verhältnis Thiocyanat: Kupfer mindestens 23 24:1 beträgt und für 25 ml 0,001285 m $CuSO_4$-Lösung mindestens 20 ml Tributylphosphat angewendet werden. Niedrige Temperatur (10 bis 18° C) begünstigt die Extraktion. Das Absorptionsmaximum der Kupfer(II)-thiocyanatlösung in Tributylphosphat liegt bei 382,5 mμ, der molekulare Extinktionskoeffizient ist aber verhältnismäßig niedrig, so daß auf die Messung der Farbintensität nur eine wenig empfindliche Kupferbestimmungsmethode begründet werden könnte.

H. Schmidt, Wiesbaden

P. F. Wyatt[3] trennt geringe Mengen von *Kupfer, Mangan und Eisen in organischen Substanzen* unter Mithilfe von Diäthylammonium-diäthyldithiocarbaminat und bestimmt das Kupfer dann durch Messung der Lichtabsorption. Zunächst wird Fe durch Extraktion seines Kupferronkomplexes mit Chloroform abgetrennt, dann Cu in mineralsaurer Lösung durch Extraktion des Diäthyldithiocarbaminats und schließlich wird Mn in acetatgepufferter Lösung bestimmt. — *Ausführung. Eisenbestimmung.* Nach Zerstörung der organischen Substanz wird die Lösung, die Eisen dreiwertig enthalten muß, mit 10 ml Salzsäure (1:1) versetzt, 3—5 min gekocht, gegebenenfalls filtriert und auf 30—35 ml verdünnt. Nun wird mit 1 ml 5%iger Kupferronlösung versetzt und mit 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Man läßt die organische Schicht in einen 25 ml-Meßkolben abfließen und wäscht mit wenigen Tropfen Chloroform nach. Alsdann gibt man zur wäßrigen Lösung nochmals 0,5 ml Kupferronlösung, schüttelt noch 2—3mal mit 5 ml Chloroform aus und füllt die vereinigten Extrakte mit Chloroform zur Marke auf. Die Extinktion der Chloroformlösung wird mit einem Spekker-Photometer in einer 1 cm-Zelle, mit Ilford-Violettfilter 601 und H 503 gegen einen von Anfang an mitlaufenden Blindversuch nur mit den Chemikalien gemessen. — Man kann aber auch nach Zerstörung des Kupferronkomplexes 20 ml 4 m Natriumacetatlösung zugeben und sofort 1 min lang mit 10 ml einer Lösung von Diäthylammonium-diäthyldithiocarbaminat ausschütteln. Die Chloroformschicht bringt man in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht

[1] Analyt. Chemistry **27**, 462—463 (1955). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Aven, M., u. H. Freiser: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 412 (1952); vgl. diese Z. **138**, 219 (1953); Melnick, L. M., H. Freiser u. H. F. Beeghly: Analyt. Chemistry **25**, 856 (1953); vgl. diese Z. **146**, 374 (1955).

[3] Analyst (London) **78**, 656—661 (1953). Imper. Chemic. Industries Ltd., Blackley, Manchester (England).

mit 1—2 ml Chloroform nach, schüttelt noch 2 mal mit 5 ml der Diätylammonium-diäthyldithiocarbaminatlösung aus und füllt mit Chloroform zur Marke auf. Der Kolben bleibt 15 min im Dunkeln stehen, anschließend wird die Extinktion (1 cm-Zelle) des Eisenkomplexes gemessen. — *Bestimmung von Kupfer.* Zur wäßrigen Phase der Kupferronextraktion gibt man 1 ml 60%ige Perchlorsäure und erhitzt unter Umständen unter Zusatz von etwas Salpetersäure, bis weiße Nebel entweichen und der Rückstand farblos geworden ist. Dann verdünnt man mit 15 ml Wasser, kocht 1 min und gibt 1 ml einer 5%igen Natriummetabisulfitlösung hinzu. Man schüttelt mit 10 ml Diäthylammonium-diäthyldithiocarbaminatlösung aus, läßt die Chloroformschicht direkt in die Zelle des Photometers fließen, dann 15 min im Dunkeln stehen und mißt in einer 1 cm-Zelle die Extinktion der Kupferverbindung. — *Um Mn zu bestimmen,* wird die angefallene wäßrige Schicht so lange mit Chloroform ausgewaschen, bis der Extrakt farblos ist, dann auf 25—30 ml eingedampft, mit Ammoniak gegen Lackmus eben alkalisch gemacht, mit Salzsäure (1:1) wieder angesäuert und noch ein Überschuß von 0,5 ml zugegeben. Dann wird mit 0,5 ml 5%iger Metabisulfitlösung und 10 ml 4 m Natriumacetatlösung versetzt, auf 50—60 ml verdünnt, erst mit 10 und dann mit 5 ml Diäthylammonium-diäthyldithiocarbaminatlösung ausgeschüttelt, mit etwas Chloroform nachgewaschen und im Meßkolben mit Chloroform auf 25 ml verdünnt. Man filtriert in ein trockenes Gefäß, läßt 5 min im Dunkeln stehen und mißt die Lichtschwächung in einer 4 cm-Zelle. — Bei allen Extinktionsmessungen muß der Blindwert mit den Chemikalien ermittelt und mit bekannten Mengen der Metalle Fe, Cu und Mn eine Eichkurve aufgestellt werden. G. Denk

Silber. *Ein neues organisches Reagens für Silber und Kupfer(I)* fanden B. Gehauf und J. Goldenson[1] in einem roten Farbstoff, den sie *Zolonrot* nennen. Die gesättigte alkoholische Lösung des Farbstoffs gibt mit der wäßrigen, acetatgepufferten Lösung der beiden Metalle noch bei einer Verdünnung von 1:600000 für Ag und 1:250000 für Cu blaue Niederschläge. Die Kupferverbindung wird durch Oxydation an der Luft durch Cu^{II}-Bildung zerstört. Beide Verbindungen werden durch Säuren oder durch Salze zerstört, die mit den beiden Metallen Niederschläge oder wenig dissoziierte Komplexe geben. Dies gilt z. B. für den Silberkomplex bei Zusatz von Chlor-Ion. Zolonrot kann daher als Indicator für die Titration von Ag^+- mit Cl^--Ionen dienen, wobei ein mit der Farbstofflösung getränktes Filtrierpapier mit der Probelösung getüpfelt wird. — Zur Darstellung von Zolonrot versetzt man ein Gemisch aus 4 g Pyridin, 18 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 250 ml Wasser und 25 g NaCN langsam unter Rühren mit einer Lösung von 14 g Chloramin T in 250 ml H_2O. Man rührt so lange bis 1 Tr. der Lösung auf Filtrierpapier rein blau erscheint, filtriert dann, salzt im Filtrat mit 20 g NaCl weiteren Farbstoff aus, filtriert ihn zum anderen und wäscht mit wenig Wasser. Den Farbstoff kocht man so lange mit 250 ml Wasser und 20 g Na_2CO_3, bis er rein rot gefärbt ist (Filtrierpapier), saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser. Den Niederschlag, das Natriumsalz von Zolonrot, schlämmt man in 500 ml Wasser auf und fällt daraus mit 10%iger Salzsäure die freie Säure. In Wasser ist die freie Säure sehr leicht löslich. G. Denk

Ein Verfahren zur Abtrennung von radioaktivem Silber aus Lösungen beschreiben D. N. Sunderman und W. W. Meinke[2]. Es beruht darauf, daß zwischen ausgefälltem AgCl und in Lösung befindlichen Ag^+-Ionen ein sich sehr schnell einstellendes Austauschgleichgewicht besteht, das infolge der geringen Löslichkeit von AgCl

[1] Analyt. Chemistry **27**, 420—421 (1955) Chem. Corps, Army Chem. Center, Md.
[2] Science (Lancaster, Pa.) **121**, 777 (1955). Univ. Ann. Arbor, Mich. (USA).

überdies stark nach der AgCl-Seite verschoben ist. Auf Grund dieser Überlegung geben die Verff. die folgende *Arbeitsvorschrift*. Auf ein Platindrahtnetz wird aus alkalischer Cyanidlösung eine dünne Ag-Schicht aufelektrolysiert. Diese Ag-Schicht wird in der Weise in AgCl umgewandelt, daß man sie als Anode schaltet und in einer HCl-Lösung weiterelektrolysiert. Zur Trennung von radioaktivem Ag von anderen Aktivitäten (mit Ausnahme von Halogenaktivitäten) wird die so gewonnene AgCl-Elektrode 5 min lang in 10 ml einer sauren Lösung eingehängt, die das aktive Material enthält, wobei gegebenenfalls magnetisch zu rühren ist. Anschließend spült man die Elektrode 1 min lang mit Salpetersäure (1:1) ab. Bei 25° C und 5 min Einwirkungsdauer werden folgende Austauschprozentsätze zwischen aktivem und inaktivem Ag erhalten: 0,1—4 m Salpetersäure $> 97\%$; 8 m HNO_3 92%; 16 m HNO_3 50%; 0—0,6 m Salzsäure $> 97\%$; 1,2 m HCl:77%; 6,0 m HCl:30%. Der Effekt in HCl-Lösung wird nur dann beobachtet, wenn vor dem Einbringen der AgCl-Elektrode das Löslichkeitsprodukt von AgCl nicht überschritten wird. Die Abtrennung von Ag-Aktivität aus bestrahltem Cd(I) und aus 4 Jahre lang gelagerten Spaltprodukten(II) wird untersucht. In den Lösungen werden Dekontaminationsfaktoren von $> 10^4$(I) und $2 \cdot 10^4$(II) gefunden. Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens werden beschrieben. F. Weigel

Gold. F. L. Hahn[1] untersuchte die katalytische Goldreaktion nach P. Krumholz und H. Watzek[2] von neuem und fand seine frühere[3] Annahme bestätigt, daß in der Flüssigkeit vorhandene Keime die hohe Empfindlichkeit der Reaktion bedingen. Der Goldnachweis nach Krumholz und Watzek beruht darauf, daß Spuren Gold die Reduktion von Silber-Ion durch Eisen(II)-salz zu Metall beschleunigen und diese beschleunigende Wirkung schon bei der außerordentlich niedrigen Konzentration von etwa 10^{-11} Mol/l sehr deutlich ist. Während man früher Goldkeime für die hohe Empfindlichkeit verantwortlich gemacht hat, zeigt Verf. jetzt, daß auch $BaSO_4$-Keime dieselbe Wirkung besitzen. Die Goldreaktion in saurer Lösung bleibt in Gegenwart von Halogen-Ionen aus, da diese das Silber als Halogenid fällen. Um auch halogenidhaltige Lösungen untersuchen zu können, schlägt der Verf. vor, in ammoniakalischer Lösung zu arbeiten, in der Silberhalogenid in Lösung bleibt. Als in ammoniakalischer Lösung wirksames Reduktionsmittel dürfte sich Hydrazin eignen. H. Kurtenacker

Eine neue fluorimetrische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Beryllium arbeitete Z. Holzbecher[4] mit Hilfe von *2-(o-Oxyphenyl)-benzthiazol* aus, einem Kondensationsprodukt des Salicylaldehyds[5]. Das stark fluorescierende Berylliumsalz entsteht, wenn man 4 ml Reagens (0,03 g in 96 Vol-%igem von fluorescierenden Beimengungen befreitem Äthanol gelöst) zu 1 ml der zu prüfenden Lösung zufügt, die man vorher durch Zugabe von 0,5 ml 5%iger Natriumacetatlösung und 5 Tr. 5%iger Essigsäure auf p_H 4,5—5 eingestellt hat. Nach dem Vermischen vergleicht man mit einer Blindprobe, zweckmäßig im filtrierten UV-Licht (Analysenquarzlampe „Original Hanau"). Bei Gegenwart von Beryllium tritt *blaue Fluorescenz* auf, während die Blindprobe nur eine unbedeutende hellgrünlichblaue Fluorescenz zeigt. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt 0,05 [D_{uv}] 1 Be (1:20000000), auf Grund der Fluorescenz im Tageslicht 5 [D_{uv}] 1 Be (1:200000).

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 170—175.

[2] Mikrochim. Acta **2**, 80 (1937).

[3] Mikrochem. v. Mikrochim. Acta **38**, 136 (1951); vgl. diese Z. **135**, 368 (1952).

[4] Chem. Listy **48**, 1156—1159 (1954) [Tschechisch). Hochschule f. Chemie, Prag.

[5] Über die fluorimetrische Bestimmung von Al vgl. Z. Holzbecher, Chem. Listy **47**, 680 (1953); **48**, 1180 (1954); vgl. diese Z. **142**, 380 (1954).

Auf schwarzer Tüpfelplatte versetzt man 1 Tr. der neutralen oder schwach sauren Probelösung mit 3 Tr. Reagens und beobachtet im Vergleich zur Blindlösung. Empfindlichkeit: 0,03 [A_{uv}] 0,03 Be (1:1000000). Bis zu 10000fachem Überschuß stören diesen Nachweis nicht: Ag, Pb, Tl^{I}, Hg^{II}, Cd, Ni, Co, Mn, U^{IV}, Ce^{III}, Th, La, Ca, Sr, Ba, Mg, Li, Na, K und NH_4. In 1000fachem Überschuß stören nicht Fe^{III}, Cr, Al, Bi, Sb, Sn^{IV}, Zr und Ti, wenn man die Ionen durch Zusatz von Seignettesalz maskiert, um auf p_H 4,5—5 abpuffern zu können. Kupfersalze wirken störend, da sie mit dem Reagens eine braune Trübung liefern. Der Be-Nachweis ist aber noch neben der 400fachen Menge Cu möglich. Zink gibt in neutralem Gebiet, weniger empfindlich in saurem oder alkalischem Gebiet, eine hellblaugrüne Fluorescenz. Bei p_H 6,5—2,5 lassen sich 0,05 μg Be noch neben 40 μg Zn (1 Be:800 Zn) nachweisen. Von Anionen stören Tartrat und Citrat wenig, Fluorid und Arsenat stark. — *Zur quantitativen Bestimmung* pipettiert man 5 ml einer Lösung mit bis zu 100 μg Be (als Sulfat) in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 10 ml 0,1 n Essigsäure-Acetatpuffer, etwa 20 ml Äthanol und nach dem Vermischen mittels Mikropipette 0,1 ml 10^{-2} m äthanolischer Reagenslösung zu. Man füllt mit Äthanol zur Marke auf und mißt die Fluorescenzintensität durch ein Blaufilter mit maximaler Durchlässigkeit bei 445 mμ. Die Intensität wird mit der einer 10^{-5} m Chininsulfatlösung in 0,1 n Schwefelsäure verglichen. Das Beryllium, läßt sich so mit ausreichender Genauigkeit im Bereich von 1—30 μg/5 ml bei p_H 5 und von 0,5—10 μg/5 ml bei p_H 6 ermitteln. Aluminium stört die Bestimmung bis zu 10 μg/5 ml nicht, 30 μg/5 ml verringern die Fluorescenzintensität um etwa 20%, 300 μg/5 ml sogar um etwa 70%. Zink erhöht die Fluorescenzintensität, wenn bei p_H 5 mehr als 30 μg/5 ml vorhanden sind.

Z. Holzbecher[1] ermittelte im Anschluß an die vorstehend referierte Arbeit die *Fluorescenzspektren von 2-(o-Oxyphenyl)-benzthiazol*, seinen Ionen und Beryllium- und Zinksalzen. Aus der Abhängigkeit der Fluorescenzintensität der Lösung vom p_H-Wert wurde die Dissoziationskonstante zu $5 \cdot 10^{-24}$ errechnet. Das feste Thiazol zeigt ein Fluorescenzmaximum bei 507 mμ, die alkoholische Lösung bei 470 mμ, das Anion bei 465 mμ, das Zinksalz bei 460 mμ, das Kation bei 455 mμ, das Berylliumsalz bei 435 mμ. H. Freytag

Über die gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Eriochromschwarz T bei verschiedenen p_H-Werten berichten A. Young, T. R. Sweet und B. B. Baker[2]. Die Messungen erfolgen bei 630 mμ und bei den p_H-Werten 9,5 und 11,7. Die Verff. untersuchten 43 Lösungen mit verschiedenen Calcium und Magnesiumgehalten von 0,6—6,0 μg Ca bzw. Mg/ml, die gute Übereinstimmung gaben. Der Absolutfehler betrug für Ca 0,12 μg/ml und für Mg 0,09 μg/ml, 1—100 μg Na bzw. K/ml zeigen keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse. — *Ausführung.* Die Test- und Pufferlösungen werden mit dreifach destilliertem Wasser angesetzt. — *Pufferlösung* p_H 11,70: 87 ml Piperidin + 300 ml H_2O + 8,5 ml konz. Salzsäure werden auf 500 ml aufgefüllt und mit Salzsäure bzw. Piperidin genau auf den p_H-Wert eingestellt. *Pufferlösung* p_H 9,52: 8,5 ml konz. Salzsäure + 24 ml konz. Ammoniak werden auf 500 ml aufgefüllt und mit Salzsäure bzw. Ammoniak genau auf den p_H-Wert eingestellt. *Reagenslösung:* 100 mg Eriochromschwarz T werden mit höchstens 15 ml H_2O + 1 ml Pufferlösung p_H 11,70 in einen 250 ml Meßkolben übergespült und mit 96%igem Alkohol zur Marke aufgefüllt. Dann wird 30 min mechanisch geschüttelt. Alle Lösungen werden zweckmäßig in Polyäthylenflaschen aufbewahrt, die Reagenslösung im Dunkeln.

[1] Chem. Listy **48**, 1160—1166 (1954) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 193—197 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 356—359 (1955). Univ. Columbus, Ohio (USA).

Bestimmung. 50 ml der zu untersuchenden Lösung werden im 100 ml-Meßkolben mit 25 ml Eriochromschwarz T-lösung und 5 ml Pufferlösung (p_H 11,70) versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Durchschütteln läßt man 60 min im Dunkeln stehen und mißt dann gegen einen Blindansatz bei 630 mμ in 10 mm-Küvetten. Hierauf wird die Messung mit einem Ansatz unter Benutzung von 5 ml Pufferlösung (p_H 9,52) wiederholt. Die Eichkurven mit Calcium- und Magnesium-Testlösungen (6 μg $CaCO_3$ bzw. $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$/ml) werden unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Die Berechnung der Gehalte erfolgt nach den Gleichungen: $A_{11,70} = 0{,}152\,x + 0{,}127\,y - 0{,}026$. — $A_{9,52} = 0{,}120\,x + 0{,}0122\,y - 0{,}024$. — A sind die Absorptionen bei den p_H-Werten 11,70 und 9,52 bei 630 mμ, x ist die Magnesiumkonzentration in μg/ml als $CaCO_3$ berechnet und y ist die Calciumkonzentration in μg $CaCO_3$/ml. H. Pohl

Die Störung der komplexometrischen Calcium- und Magnesiumbestimmung durch Phosphat-Ionen hat R. E. Collier[1] erneut untersucht. Er findet, daß die Phosphat-Ionen um so weniger störend wirken, je kleiner die zu bestimmende Menge Ca ist. Bei der Calciumbestimmung in 70 ml Lösung und Murexid als Indicator sind maximal zulässig für 0,1 mg Ca 3 mg P (als Phosphat), für 1 mg Ca 1 mg P, für 10 mg Ca nur 0,5 mg P. Wird als Indicator Eriochromschwarz T genommen, so sind für 1 mg Ca 5 mg P, für 10 mg Ca noch 2 mg P zulässig. Die Bestimmung von 1 mg Mg in 70 ml Lösung kann in Gegenwart von maximal 1 mg P durchgeführt werden unter der Voraussetzung, daß nach Zugabe der Pufferlösung schnell zu Ende titriert wird. K. Brodersen

Für die flammenphotometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Strontium in Lösung suchten A. E. Taylor und H. H. Paige[2] die günstigsten Bedingungen festzustellen. Zur Untersuchung kamen Lösungen mit 1—10 ppm. (Teilen je Million) Strontium, die außerdem bis zu 1000 ppm. Ca oder Na, bis zu 200 ppm. Mg oder bis zu 100 ppm. Fe enthielten. Stets war nur eines von den Begleitmetallen vorhanden. Gemische mehrerer Elemente wurden nicht untersucht. — Bei der Analyse erwies sich folgendes als vorteilhaft: Benutzung eines Flammenphotometers mit Elektronenvervielfacher, Arbeiten mit einer Acetylenflamme, Messung der Strontiumlinie bei 681 mμ außer bei hohen Calciumgehalten, wo zweckmäßigerweise die Linie bei 461 mμ zur Messung verwandt wird. Man wertet die Analyse mittels Eichkurven aus, die nach Art und Menge des störenden Elementes voneinander abweichen. H.-F. Kurandt

Cadmium. M. R. Verma und S. D. Paul[3] geben *einen Tüpfelnachweis für Cadmium* neben dem 1000fachen Überschuß von Kupfer, Blei und Zinn an. Man bringt auf das zu untersuchende Metallstück 1—2 Tr. Mischsäure (in Gegenwart von Sn Salpetersäure allein), läßt 2 min einwirken, bringt 1 Tr. in die Mitte eines Rundfilters und läßt eintrocknen. Man gibt nun tropfenweise verdünntes Ammoniak auf die Mitte des Filters bis die Flüssigkeitsfront etwa 3 cm von Zentrum entfernt ist, trocknet in heißer Luft und wiederholt diese Operationen dreimal. Dabei darf die Flüssigkeitsfront bei den Wiederholungen nicht weiter als beim ersten Mal wandern. Zinn und Blei werden als Hydroxyde im Zentrum festgehalten, während Kupfer und Cadmium an die Peripherie wandern. Man setzt das noch feuchte Filterpapier 2 min einer H_2S-Atmosphäre aus, trocknet und behandelt mit 10%iger Kaliumcyanidlösung, wobei das Kupfer als Cyanidkomplex noch weiter nach außen wandert.

[1] Chem. and Ind. **1955**, 587—588. Minist. Agric. & Fish., Staplake Mount, Starcross, Exeter, Devon (England).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 282—284 (1955). State College, Pocatello, Idaho (USA).

[3] Analyst (London) **80**, 399—401 (1955). Nat. Physical Lab., New Delhi (Indien).

Jetzt wird nochmals mit H_2S behandelt. Cadmium erkennt man an einem gelben Ring auf dem Filter.

Nach A. K. Majumdar und A. K. De[1] läßt sich die *Cadmiumbestimmung mit 5,6-Benzochinaldinsäure*[2] zu einer *selektiven* Bestimmungsmethode machen, wenn man Silber mit Thioharnstoff maskiert, Quecksilber mit Kaliumjodid, Blei mit Ammoniumacetat, Thorium, Zirkon, Uran, Seltene Erden, Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Wismut, Antimon, Zinn und Beryllium mit Tartrat maskiert, und zur Cadmiumbestimmung neben Erdalkalien, Phosphat und Arsenat, bei p_H 3,12 bis 3,85 fällt. Man macht die Lösung 1—2%ig an Maskierungsmittel. Zur Bestimmung neben Vanadat, Molybdat und Wolframat fällt man aus ammoniakalischer Lösung. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1% und besser. K. Brodersen

Über die heterometrischen Bestimmungen[3] von Quecksilber und Mercaptobenzthiazol berichten M. Bobtelsky und E. Jungreis[4]. 1—2 mg Quecksilber oder Mercaptobenzthiazol in 20—30 ml Lösung kann man in 20 min mit einer Genauigkeit von 3% und besser bestimmen. Man titriert mit 0,01—0,005 m Lösungen in 50%ig alkoholischen Lösungen von Quecksilbernitrat bzw. Mercaptobenzthiazol. Der p_H-Wert kann 2—10 betragen, CN^--Ionen stören. — *Bestimmung von Quecksilber.* a) *in saurer Lösung.* 20 ml einer wäßrigen Quecksilber(II)-nitratlösung, die 1—2 mg Quecksilber und 1 ml 1 m Essigsäure enthalten, titriert man mit einer 0,01—0,005 m Mercaptobenzthiazollösung in Alkohol, bis die optische Dichte sich nicht mehr ändert. — b) *in alkalischer Lösung.* 20 ml der 25—50%igen alkoholischen Lösung, die 1—2 mg Quecksilbernitrat, 1 ml 0,2 n Natronlauge und entweder 1 ml 1 m Natriumacetat- oder 1 ml 2 n Ammoniumnitratlösung enthalten, werden wie oben titriert. Am Endpunkt der Titration wird ein Maximum der optischen Dichte der Lösung erhalten. — *Bestimmung von Mercaptobenzthiazol.* Bei p_H 8—9 titriert man 20—30 ml einer 20—25%ig alkoholischen Lösung, die 1—2 mg Mercaptobenzthiazol enthalten, mit 0,001—0,003 m Quecksilber(II)-nitratlösung bis zum Maximum der optischen Dichte der Lösung. Ohne daß Störungen eintreten, kann die Titrationslösung enthalten: 1 ml 1 m Natriumacetatlösung, oder 1 ml 2 n NH_4NO_3-Lösung zusammen mit 1 ml 0,2 n Natronlauge oder 1 ml 2 n NH_4NO_3 Lösung mit 1 ml 2 n Ammoniak. K. Brodersen

Über Methoden zur Bestimmung von Quecksilber in Erzen und Hüttenprodukten arbeiten H. Dreyer und O. Lessmann[5]. Danach ist die Methode nach Eschka[6], bei der Quecksilber als Metall verdampft und auf einem Golddeckel als Amalgam niedergeschlagen wird, unsicher. Auch wenn man As und Sb durch eine Zinkoxydschicht zurückhält, ergeben sich u. a. bei Anwesenheit von Cadmium Fehler, da dieses sich mit verflüchtigt und mit dem Gold legiert. — Günstig sind die Ergebnisse, die nach der Methode von H. Fischer und G. Leopoldi[7] erhalten werden. Die Verff.[5] entwickeln eine Arbeitsvorschrift zum Aufschluß der Erze, zur

[1] J. Indian chem. Soc. **32**, 85—88 (1955). Coll. Eng. a. Technol., Bengal, Calcutta.

[2] J. Ind. chem. Soc. **29**, 255, 499 (1952); **30**, 123, 401 (1953). — Anal. chim. Acta **9**, 529 (1953); vgl. diese Z. **140**, 63 (1953); **143**, 49 (1954); **145**, 238 (1955).

[3] Über heterometrische Titrationen, vgl. diese Z. **144**, 123 (1955); **145**, 42 (1955).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 562—571 (1955). Hebrew Univ., Jerusalem.

[5] Erzbergbau Metallhüttenwes. **8**, 236—240 (1955); Unterharzer Berg.- und Hüttenwerke GmbH., Hauptlabor Oker/Harz.

[6] Analyse der Metalle Bd. 1, S. 273; Bd. 2, S. 590; Fresenius-Jander, Hdb. d. analytischen Chemie Bd. IIb, S. 367; Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. 2, S. 319.

[7] Metall und Erz **38**, 154 (1941).

Destillation und zur Bestimmung des Quecksilbers mit Dithizon, die in erweiterter Form in der Arbeit von F. Ensslin, H. Dreyer und O. Lessmann[1] enthalten ist.

H. Kurtenacker

Die Mikrobestimmung von Quecksilber und Wismut gelingt nach H. Gotô und S. Suzuki[2] durch *Extraktion der Jodidkomplexe mit Isoamylalkohol und Messung der Ultraviolettabsorption* der organischen Phase bei den Wellenlängen der scharfen Absorptionsmaxima (für die Wismutverbindung bei 330 mμ, für die Quecksilberverbindung bei 305 mμ). Außer in reinem Isoamylalkohol lösen sich die Bi- und Hg-Verbindungen auch in Gemischen von Isoamylalkohol mit Äthyl- oder Amylacetat (3:1). Die Bi-Verbindung läßt sich ferner mit reinem Amylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Xylol und Toluol extrahieren. Die Bi-Lösung soll Schwefelsäure in der Konzentration 0,8—2,0 n enthalten, die Hg-Lösung Salzsäure in der Konzentration 0,5—1,0 n, die Temperatur kann zwischen 20° und 40° C schwanken. Das Beersche Gesetz ist für Bi und Hg im Bereich der UV-Absorptionsmaxima, für Bi auch bei dem schwachen Maximum 450 mμ im sichtbaren Gebiet erfüllt. Von Fremd-Ionen stören Ag^+ (0,08 mg) und Pb^{2+} (0,8 mg) am stärksten, andere Kationen und Anionen haben nur geringen Einfluß. — *Ausführung.* Man versetzt die *Wismutlösung* (8 μg Bi/ml) in einem Schütteltrichter mit 2 ml 10%iger KJ-Lösung, 10 ml 25%iger Natriumhypophosphitlösung, 3 ml 12 n Schwefelsäure und verdünnt auf 35 ml mit Wasser. Dann fügt man 5 ml Isoamylalkohol zu, schüttelt gut und mißt die Absorption der organischen Phase bei 330 mμ. — Zur *Quecksilberbestimmung* fügt man zu der 10 μg Hg^{II}/ml enthaltenden Lösung 3 ml 1%ige Kaliumjodidlösung, 10 ml 10%ige Natriumhypophosphitlösung, 6 ml 6 n Salzsäure, verdünnt auf 35 ml, schüttelt mit 5 ml Isoamylalkohol und mißt bei 305 mμ.

H. Kurtenacker

Bor. *Über die Derivate von Anthrarufin, Chrysazin und Chinizarin* als colorimetrischen Reagentien auf Bor berichten E. C. Cogbill und J. H. Yoe[3]. Die Untersuchungen wurden in borfreien Gläsern ausgeführt und die Reagentien in 96%iger Schwefelsäure gelöst, so daß 0,100 oder 0,300 mg Reagens/ml anwesend waren. Eine Borstammlösung aus getrocknetem reinstem Borax in konz. Schwefelsäure mit 0,500 mg B/ml wurde hergestellt und durch entsprechende Abnahmen und Verdünnungen mit konz. Schwefelsäure wurden die Meßlösungen (Meßvolumen 2 ml Bortestlösung + 1 ml Reagenslösung) mit den verschiedenen Reagentien vermischt und die Absorptionsspektren nach einer Farbentwicklungszeit von 1 Std in 10 mm-Küvetten in einen Spektrophotometer aufgenommen (6 Abb. im Original). Die ermittelten Werte für die verschiedenen benutzten Reagentien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Verbindung	Reagens-Max. mμ	Komplex-Max. mμ	Verhältnis ε Reagens: ε Komplex	Empfindlichkeit μg/ml
1	Dicyanochinizarin	490	545	0,26	0,0011
2	Tribromanthrarufin	560	637	0,08	0,0010
3	Chinalizarin	575	605	0,65	0,0031
4	Dinitroanthrarufin	425	505	0,08	0,0022
5	Diaminochrysazin	440	495	0,16	—
6	Diaminoanthrarufin	435	620	0,016	0,0025
7	Dinitrochrysazin	430	400	0,13	0,0068

[1] Diese Z. **149**, 25 (1956).

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **6**, 130—136 (1954). Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 455—463 (1955). Univ. Charlottesville, Va.

In einem Meßvolumen von 10 ml erfüllen die Reagentien 1, 2, 4, 5, 6 nahezu bis 6 μg B das LAMBERT-BEERsche Gesetz, während bei dem meist angewendeten Chinalizarin Abweichungen von diesem Gesetz bestehen. Mit einer Ausnahme (7) besitzen alle Reagentien die gleiche oder größere Empfindlichkeit als Chinalizarin. Die Derivate von Anthrarufin (2, 4, 6) sind dadurch ausgezeichnet, daß sie die geringste Überlappung zwischen den Absorptionsbanden von Reagens und Borkomplex ($\varepsilon_{\text{Reagens}} : \varepsilon_{\text{Komplex}}$) zeigen. Bei Chinalizarin liegen auch in dieser Hinsicht die Verhältnisse viel ungünstiger. H. POHL

Der Aluminiumnachweis mit „Aluminon" (Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure) im Gang der qualitativen Analyse gelingt nach S. B. SMITH und J. M. SHUTE[1] dann am besten, wenn man die die Aluminium-Ionen und den Farbstoff enthaltende Lösung von p_H 3,5 auf einen p_H-Wert von 5—7,2 bringt. Zur Abtrennung von Eisen und Chrom, die den Nachweis stören, geben die Verff. eine Methode an, bei der N-Dioxyäthylglycinnatrium als Maskierungsmittel für Eisen verwendet wird. Der Aluminiumnachweis mit Aluminon wird ebenfalls gestört durch Blei, Zink, Kobalt und Mangan. Diese Ionen sind jedoch im qualitativen Analysengang gut abtrennbar. — *Ausführung.* Man löst die Hydroxydfällung, die Eisen-, Aluminium- und Chromhydroxyd enthält, in 1 ml 3 m Salzsäure tropfenweise auf dem Filter, wäscht mit 1 ml Wasser, fügt zum Filtrat 2 ml 6 m Natronlauge und 2 ml gesättigtes Bromwasser, erhitzt 3—4 min im siedenden Wasserbad, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit 12 m Salzsäure und gibt 1 Tr. im Überschuß zu. Man versetzt mit 5 Tr. einer 10%igen Lösung von „Versene Fe-3 Specific" (Mononatriumsalz des N-Dioxyäthylglycins), schüttelt um, macht die Lösung mit 6 m Ammoniak alkalisch, fügt 2 Tr. im Überschuß zu und filtriert ab. Der Niederschlag auf dem Filter wird zweimal mit je 1 ml Wasser gewaschen, in 1 ml 3 m Salzsäure gelöst, mit 1 ml Wasser nachgespült und die Lösung (2 ml) mit 1 ml 3 m Ammoniumacetatlösung und 3 Tr. Aluminonreagens versetzt. Man macht nun mit 6 m Ammoniaklösung schwach alkalisch, erhitzt 2—3 min im Wasserbad und erkennt an einem rotvioletten Niederschlag die Anwesenheit von Aluminium. Durch vorhandenes Silicium wird der Nachweis nicht gestört, da kein gefärbter Niederschlag gebildet wird. K. BRODERSEN

Seltene Erden. J. LORIERS[2] beschreibt in Fortführung früherer Arbeiten[3] die *Trennung der Yttererden* an einer Ionenaustauschersäule. Zum Eluieren dient eine 1%ige Lösung von Komplexon III (Dinatriumäthylendiamintetraacetat), die mit Essigsäure auf p_H 3,5 eingestellt ist. Als Beispiel wird die Trennung von 200 g Yttererden aus Xenotim beschrieben, die auf einer Säule von 1,5 m Länge und 11 cm ⌀ durchgeführt wird. Die einzelnen Elemente erscheinen im Eluat in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Atomnummern. Mit 125 l Eluierlösung wird eine weitgehende Trennung erzielt. Durch stärker basisch gestellte Komplexonlösung (p_H 5 oder 6) kann eine rasche Trennung der schweren von den leichten Yttererden erreicht werden. Die Arbeiten dienen vornehmlich der präparativen Darstellung der einzelnen Seltenen Erden. H. KURTENACKER

Zum empfindlichen Nachweis von Gallium eignet sich nach H. ONISHI[4] die *Fluorescenzreaktion* mit *Rhodamin B* in Benzollösung. Die Fluorescenz ist bei

[1] J. chem. Educat. **32**, 380—382 (1955). Trinity College, Hartford, Conn. (USA).

[2] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 1537—1540 (1955). Lab. des Terres Rares der C.N.R.S. (Frankreich).

[3] LORIERS, J., und D. CARMINATI: C. R. Acad. Sci. (Paris) **237**, 1328 (1953); IVA, V. K., und J. LORIERS: C. R. Acad. Sci (Paris) **237**, 1413 (1953); vgl. diese Z. **145**, 209 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 832 (1955). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

Anwesenheit von 0,01 μg Ga orangegelb, bei 0,1 μg Ga rotviolett. Störungen der Reaktion durch Antimon, Gold, Eisen, Thallium und Wolfram beseitigt man durch Zugabe von Titan(III)-chloridlösung. Neben 20 mg Fe, 10 mg Sb, 1 mg Tl oder 0,1 mg Au sind noch 0,5 μg Ga nachweisbar. Der Ga-Nachweis gelingt auch neben dem 200000fachen Überschuß von Aluminium. — *Ausführung.* Man macht die Lösung 6 m an Salzsäure (oxydierende Stoffe, auch Nitrat, sollen abwesend sein), fügt 0,4 ml einer Rhodamin B-lösung zu, die 0,5 g in 100 ml 6 m Salzsäure enthält, schüttelt 1 min mit 2 ml Benzol und läßt einige Minuten zur Schichtentrennung stehen. Eine rosa bis rotviolette Farbe der Benzolschicht, bzw. die Fluorescenz im UV-Licht zeigen Ga an. — In Anwesenheit störender Ionen fügt man 0,5 ml 20%ige Titan(III)-chloridlösung zur Prüflösung, läßt 5 min stehen und verfährt dann wie angegeben. K. Brodersen

Cyanid. K. Jørgensen[1] beschreibt eine Modifikation der Methode von J. Epstein[2] zur *Mikrobestimmung von Cyanid*, die einfacher durchzuführen und empfindlicher ist als das Originalverfahren. — *Pyridin-Pyrazolonreagens.* Man löst 150 mg von gemischtem Pyrazolonpulver in 25 ml Pyridin. Das Reagens ist im Kühlschrank 1 Woche haltbar. Das gemischte Pyrazolonpulver wird erhalten durch Mischen von 5 Teilen 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (Handelsprodukt, Fp 127 bis 128° C) mit 1 Teil Bis-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (aus 1 Mol Äthylacetoacetat und 3 Molen Phenylhydrazin in weniger als $^1/_2$ Std am Rückflußkühler erhalten). — *Bestimmung.* 4 ml Probe von p_H 4—8 werden im Eisbad gekühlt und mit 0,2 ml gekühlter 0,5%iger Chloramin T-lösung gemischt. Man läßt 5 min im Eisbad stehen, versetzt dann mit 0,8 ml gekühltem Pyridin-Pyrazolonreagens und mißt die blaue Farbe bei 632 mμ nach 80—90 min langem Stehen bei Raumtemperatur. Ein bekannter Standard wird gleichzeitig unter den gleichen Bedingungen gemessen. — Das Verfahren ist für die *Cyanidbestimmung im Hämoglobin-Cyanidkomplex* bestimmt. H. Kurtenacker

Germanium. Unter dem Titel *Diphenylcarbazon, ein Reagens zur colorimetrischen Germaniumbestimmung*, teilt G. S. Deshmukh[3] die Beobachtung mit, daß wäßrige Molybdatlösungen in Gegenwart einer sehr geringen Menge Germanium — 0,1 μg in 0,03 ml — bei Zusatz von Diphenylcarbazon und Ansäuern eine intensive Blaufärbung zeigen. Zum Ansäuern ist Schwefelsäure geeigneter als Salzsäure, da die Färbung mit dieser verschwindet (Stabilisieren durch Aufkochen und Schützen vor direktem Sonnenlicht!). Die Säure ist erst nach dem Ge-Zusatz zuzufügen. Phosphate und Arsenate senken die Empfindlichkeit der Reaktion. Fluoride, Tartrate, gefärbte und oxydierende Ionen sowie reduzierende Stoffe sind zu entfernen. An der Bestimmung des Ge wird gearbeitet. A. von Wilpert

Zirkonium, Hafnium. Für den *Zirkoniumnachweis* empfehlen K. Tsuji, M. Kageyama, S. Nakamura und T. Ueda[4] die Verwendung von *4-(p-Dimethylamino-phenylazo)-diphenylarsinsäure* oder *4,4'-bis(p-Dimethylamino-phenylazo)-diphenylarsinsäure*, die aus 4-Nitrodiphenylarsinsäure bzw. p-Nitranilin erhalten wurden. Verff. haben festgestellt, daß Zr^{4+} und Diphenylarsinsäure im Verhältnis 1 : 4 reagieren. Die Empfindlichkeiten der Tüpfelreaktionen mit den vorgeschlagenen Reagentien betragen 0,1 μg in 0,05 ml. Bei Gegenwart von WO_4^{--} oder Ce^{4+} sinkt die Nachweisgrenze auf 0,2 μg, bei MoO_4^{-} auf 0,3 μg und bei Ti^{4+} auf 0,5 μg in 0,05 ml Lösung.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, 548 (1955). Univ. Kopenhagen (Dänemark).

[2] Analyt. Chemistry **19**, 272 (1947); vgl. diese Z. **138**, 415 (1953).

[3] Ž. anal. Chim. **10**, 61—62 (1955) [Russisch]. Univ. Banaras (Indien).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1180—1184 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Jap. Women's Univ. und Univ. Tokyo (Japan).

Eine Methode zur spektrophotometrischen Zirkonbestimmung mit „SPADNS" [2(p-Sulfophenylazo)-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure] beschreibt G. Banerjee[1]. Das Reagens bildet mit Zirkonsalzen in sauren Lösungen stabile, lösliche rote Komplexe. 0,07—50 μg Zr in 25 ml Lösung sind bestimmbar durch Colorimetrierung bei 580 mμ. Man arbeitet in 0,5 n salzsaurer Lösung. 3 ml einer 0,1%igen Reagenslösung genügen zur Bestimmung von 40 μg Zr. Die Färbungen sind über 24 Std stabil und folgen dem Beerschen Gesetz. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,05 μg Zr in 1 ml. Einzelheiten dieser Methode und die Bestimmung von Zr und Th sind bereits veröffentlicht[2]. K. Brodersen

Flußsäure enthaltende Lösungen von Zirkonium und Zirkoniumlegierungen können nach E. C. Olson und P. J. Elving[3] amperometrisch in folgender Weise auf Zirkonium analysiert werden. Eine Probe, 0,02—0,1 mMol Zr enthaltend (5—10 ml), wird mit 1 ml 1%iger Gelatinelösung versetzt und mit auf das zehnfache verdünnter konz. Schwefelsäure auf 50 ml aufgefüllt. Dann wird 10 min mit Stickstoff durchlüftet und zwischen Quecksilbertropfelektrode und gesätt. Kalomelelektrode mit 0,05—0,1 m wäßriger Kupferronlösung (aus Kupferron hergestellt, das zweimal aus Äthylalkohol und nach Behandeln mit Norit noch einmal aus Äthylalkohol umkristallisiert ist) in Anteilen von höchstens 1 ml und bei nur zur Messung unterbrochenem Stickstoffstrom titriert. Jeweils 1—1,5 min nach jeder Zugabe wird der Diffusionsstrom bei —0,84 V abgelesen. Liegt der Fluoridgehalt über dem 30- bis 35fachen des Zirkoniumgehaltes, so wird etwas Aluminiumlösung zugesetzt (5 g Aluminiumchlorid-Hexahydrat in 50 ml 10%iger Schwefelsäure gelöst, entsprechend 0,4 m). Nur Fe^{III}, Ti^{IV}, V^{V} und größere Mengen Sn^{IV} stören die Analyse, die für den angegebenen Konzentrationsbereich auf $\pm$ 0,4% genau ist. K. Cruse

Über die spektralanalytische Bestimmung von Hafnium und Zirkonium berichten E. V. Gusjackaja und A. K. Rusanov[4]. Das Fehlen hafniumfreier Zr- und zirkonfreier Hf-Präparate bildet eine Erschwerung bei der Darstellung der Vergleichs-(Standard)-proben. Andererseits ergibt sich eine Erleichterung der Arbeit dadurch, daß die beiden Elemente beim Verdampfen im Bogen- oder Funkenspektrum zuletzt in Erscheinung treten, nachdem die meisten anderen Elemente (auch die vorsätzlich zugesetzten) verdampft sind. (Es wird die Verdampfungsfolge für 30 Elemente angegeben.) Der Gehalt an beiden Elementen wurde aus der Schwärzung bestimmter Linienpaare ermittelt, sie liegen alle zwischen 2500 und 2900 Å. Die Bestimmung der Konzentrationen an Hf und Zr wurde aus der Eichkurve: log der Konzentration/Schwärzungsdifferenzen durchgeführt. Zur Herstellung der Elektroden wurde Ag-Pulver verwendet (Fällung von Ag-Schwamm durch Zn-Pulver aus $AgNO_3$-Lösung, Herauslösen des Zn daraus mit 5%iger Schwefelsäure), das mit 2000 kg/cm^2 zu Stiften gepreßt wurde, deren oberes Ende vor dem Pressen mit dem Hf-Zr-Präparat vermischt wurde; der Stift wurde in einen Graphitstab eingesetzt. Die Verdampfung der Präparate war minimal, so daß mehrere hundert Spektralaufnahmen mit demselben Stift gemacht werden konnten. Das Bogenspektrum wurde durch einen Strom von 9 A bei 240 V erzeugt, der Bogen durch eine Quarzlinse projiziert. Die meisten Messungen erfolgten mit dem Funkenspektrum, die Temperatur beider Entladungen stieg bis auf 7000—7400° C. Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen betrugen $\pm$ 8—10%. Die Ag-Elektroden waren (besonders nach kurzzeitigem Durchglühen auf 800° C) mechanisch sehr stabil. Die Proben-

[1] Naturwissenschaften **42**, 177 (1955). Governm. Coll., Darjeeling, (Indien).

[2] Siehe G. Banerjee: diese Z. **147**, 105 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1747—1750 (1954). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

[4] Ž. anal. Chim. **10**, 75—85 (1955) [Russisch]. Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe, Moskau.

mischungen von HfO_2 und ZrO_2 wurden mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen, in Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und entsprechend gemischt. Die Grundlagen für die optisch-spektrale Bestimmung von Hf u. Zr sind damit gelegt.

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Hafnium im Zirkonium verwenden G. Krjuger, R. R. Švangiradze und T. A. Mozgovaja[1] einen Spektrographen mittlerer Dispersion, einen Gleichstrombogen (16 A, 220 V), Kohleelektroden. Die Standardgemische wurden aus reinem Zirkonium gewonnen, welchem bestimmte Mengen eines Hf-Präparats zugemischt wurden, das 92,2% Hf, ungefähr 6% Zr und etwa 2% anderer Beimengungen enthielt. Beide Präparate wurden in Schwefelsäure gelöst, abgemessene Lösungsmengen vermischt, mit NH_3 gefällt, das Hydroxydgemisch wurde 1 Std bei 900° C verglüht. So wurden 10 abgestufte Proben mit 0—10% Hf hergestellt. Zur Bestimmung der Hf-Menge in den Proben mit geringem Hf-Gehalt (0,01—1,0%) wurde das Linienpaar HfII 2393,83/Zr II 2392,68 Å, bei größerem (0,3—10%) Hf-Gehalt das Paar Hf II 2417,69/Zr II 2416,88 Å für die Messungen verwendet. Zur Unterdrückung der Grundstrahlung („Fond", besonders störend beim ersten Linienpaar) wurde zum Probengemisch 4 Teile ZrO_2 + 4 Teile Graphit noch 1 Teil Natriumpyrophosphat zugemischt. Insgesamt wurden 63 Proben je 2—3 mal analysiert. Bei einem Gehalt von 0,013 bis 15% Hf betrugen die mittleren Fehler ± 4,5—± 7,5% der gefundenen Werte, der Gesamtfehler bei der Bestimmung des Gesamtgehalts an Hf betrug ± 1,5%. A. von Wilpert

Thorium. Nach G. S. Deshmukh[2] eignet sich zur Thoriumbestimmung die Fällung mit *Oxytoluylsäure* bei p_H 2,5—6,0, die ebenso vorteilhaft anzuwenden ist wie die Fällung mit m-Nitrobenzoesäure. Man versetzt die Thoriumnitrat- oder -chloridlösung unter Rühren mit heißer wäßriger oder alkoholischer Reagenslösung, kocht 1 min und läßt 20 min absetzen. Nach dem Filtrieren wird mit heißem Wasser gewaschen und zu ThO_2 verglüht. Es stören nicht: U, Ce, La, Y und Er. Zirkonium wird mitgefällt, doch scheint eine Trennung durch Fällung bei kontrolliertem p_H-Wert möglich zu sein.

In ihrer Untersuchungsreihe über die *Thoriumbestimmung mit organischen Reagentien*[3] berichten S. K. Datta und G. Banerjee[4] über die Anwendung von *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure* und *Guajakoxyessigsäure* als Fällungsreagentien. Thorium fällt quantitativ bei p_H 2,8 mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und bei p_H 4,4 mit Guajakoxyessigsäure. Mit Hilfe der neuen Fällungsmittel ist die Abtrennung des Thoriums von anderen Elementen im Monazitsand möglich. Die Fällung wird nicht gestört durch Ca, Ba, Mg, Zn, Sr, Al und die Seltenen Erden. Bei Anwesenheit von Ni, Co und Cr ist eine Umfällung nötig. Der Niederschlag von Thorium mit 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure kann nach dem Trocknen bei 110° C direkt zur Wägung gebracht werden. Er besitzt die Zusammensetzung: $Th(C_3H_5O_3Cl_2)_3OH \cdot 2H_2O$. Erst bei 280° C beginnt die Zersetzung der Substanz unter Dunkelfärbung. Die Fällung mit Guajakoxyessigsäure wird wie üblich zum ThO_2 verglüht und zur Wägung gebracht. — *Ausführung.* Man neutralisiert die thoriumhaltige Lösung mit verdünnter Natronlauge bis zum Umschlag von Thymolblau, versetzt mit einer heißen 1%igen Lösung von 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure, filtriert nach 5 min und wäscht mit heißer 0,2%iger Reagenslösung. Bei der Fällung mit heißer 1%iger Lösung von Guajakoxyessigsäure neutralisiert man vorher auf den Umschlag von Kongorot und verfährt wie oben.

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 20—27 (1955) [Russisch].
[2] Naturwissenschaften **42**, 69—70 (1955). Banaras Hindu Univ., Banaras.
[3] Datta, S. K., u. G. Banerjee: vgl. die folgenden Referate.
[4] J. Indian chem. Soc. **31**, 397—401 (1954). Governm. College, Darjeeling (Indien).

S. K. Datta und G. Banerjee[1] behandeln im Anschluß an ihre frühere Mitteilung[2] die *Trennung des Thoriums von Zirkonium, Titan und Eisen* sowie die Nebeneinanderbestimmung dieser Metalle unter Verwendung von *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure* als Fällungsreagens. Thorium wird mit dem Reagens am besten aus schwach saurer Lösung gefällt. Zirkonium fällt noch aus einer Lösung, die 5 bis 15 ml 3,5 n Salpeter- oder Essigsäure auf 50 ml Lösungsvolumen enthält; für die Eisen(III)-fällung muß die Lösung fast neutral sein. — *Die Trennung Thorium-Zirkonium* wird durchgeführt, indem man die Lösung mit Ammoniak gegen Kongorot neutralisiert, mit 15 bis 20 ml 3,5 n Salpetersäure und 0,5 g Ammoniumacetat versetzt, auf 50 ml verdünnt und heiß mit 1,5%iger Reagenslösung fällt. Man wäscht den Niederschlag mit 0,2%iger Reagenslösung, hierauf mit 0,1 n Salpetersäure und verglüht zu ZrO_2. Filtrat und Waschwässer engt man auf 40 ml ein, neutralisiert mit Ammoniak gegen Kongorot, gibt einen Reagensüberschuß zu, wäscht, glüht und wägt als ThO_2. Zum Ansäuern bei der Zirkoniumfällung ist Essigsäure weniger gut geeignet, Salz- oder Schwefelsäure sind ungeeignet. — *Die Trennung des Thoriums* von *Eisen(II) oder Titan* kann durch Fällung des Thoriums aus der gegen Kongorot neutralen Lösung erfolgen. Bei der Trennung von Fe^{II} ist doppelte Fällung notwendig. — *Trennung Eisen(III)-Thorium.* Man neutralisiert die etwa 16 mg ThO_2 und Fe_2O_3 enthaltende Lösung gegen Kongorot, verdünnt auf 50 ml und fügt einen Überschuß an heißer 1,5%iger Reagenslösung zu. Der das gesamte Thorium und Eisen enthaltende Niederschlag wird filtriert und mit 50%igem Äthanol gewaschen. Dann behandelt man den Niederschlag unter Rühren mit 10%iger Ammoniumcarbonatlösung, ohne davon einen großen Überschuß anzuwenden (16 ml genügen für 16 mg ThO_2). Nach dem Stehen über Nacht wird filtriert und zunächst mit 2%iger Ammoniumcarbonatlösung, dann mit warmem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird hierauf in möglichst wenig Salzsäure gelöst, nochmals wie vor gefällt, dann geglüht und als Fe_2O_3 gewogen. Im Filtrat wird Thorium bestimmt wie oben beschrieben. — *Trennung des Thoriums von einem Gemisch von Zr, Fe^{III} und Ti.* Man versetzt die Lösung mit 3 bis 4mal so viel Weinsäure als die Oxyde wiegen, neutralisiert mit Ammoniak, setzt 1 bis 2 ml 3,5 n Schwefelsäure zu, reduziert Eisen durch Einleiten von H_2S, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, vervollständigt die FeS-Fällung durch weiteres H_2S-Einleiten und filtriert. Der Niederschlag dient zur Fe-Bestimmung nach bekannten Verfahren. Das Filtrat wird zur Zerstörung der Weinsäure mit Schwefelsäure und Salpetersäure abgeraucht. Man neutralisiert gegen Kongorot, fällt Th und Zr mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und trennt wie oben beschrieben. Die Ti-Bestimmung erfolgt im Filtrat des Th-Zr-Niederschlages.

Die Trennung von Thorium und Uran gelingt nach S. K. Datta und G. Banerjee[3] bei einem Th:U-Verhältnis von 1:1 durch einmalige Fällung mit *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure*[4] bei p_H 2,6—3,4. Von einem 26fachen Uranüberschuß kann Thorium getrennt werden, wenn man den Thoriumniederschlag einmal umfällt. Man fällt wie früher angegeben, glüht und wägt als ThO_2. Im Filtrat ist die *Uranbestimmung* mit dem Natriumsalz der 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure bei über p_H 5,0 möglich. Die freie Säure fällt Uran nicht. Man versetzt die Uranlösung mit einem Überschuß der 2%igen Reagenslösung, fügt 1 g NH_4Cl zu, kocht 10 min, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, dann mit Alkohol, glüht und wägt als U_3O_8.

[1] J. Indian chem. Soc. **31**, 773—778 (1954). Governm. College, Darjeeling (Indien).

[2] J. Indian chem. Soc. **31**, 397 (1954); vgl. das vorstehende Referat.

[3] J. Indian chem. Soc. **31**, 929—932 (1954). Darj. Government Coll., Darjeeling.

[4] Vgl. Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Ind. chem. Soc. **31**, 397, 773 (1954); vgl. die vorstehenden Referate.

Nach S. K. Datta und G. Banerjee[1] ist die Fällung mit *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure*[2] *zum Nachweis und zur Bestimmung von Thorium* in abgenutzten Glühstrümpfen und in Wolframdrähten alter Glühbirnen geeignet. Während Glühstrümpfe sehr viel Thorium enthalten, sind in alten Glühbirnendrähten nur etwa 0,8% Th vorhanden. Bei p_H 2,8—3 wird Thorium von dem Reagens als voluminöser, leicht filtrierbarer Niederschlag gefällt, der sich durch Glühen in ThO_2 überführen läßt. Man löst die alten Glühstrümpfe in konz. Schwefelsäure, bringt mit Natronlauge auf p_H 2,8—3 und fällt das Thorium mit 50 ml heißer 1,5%iger Reagenslösung. Nach 5 min filtriert man, wäscht einmal mit 0,2%iger Reagenslösung, dann 5—6mal mit heißem Wasser. Nach dem Glühen bei 1000° C wird als ThO_2 gewogen. Der Gesamtgehalt an Seltenen Erden kann nach der Oxalatmethode festgestellt werden. Zur Erkennung in alten Glühbirnendrähten löst man mindestens 30 g der Wendeln in Königswasser, filtriert ab und bringt die wolframfreie Lösung auf p_H 2,8—3. Man dampft auf 20 ml ein und fällt mit einem Überschuß 2%iger Reagenslösung unter Kochen.

Zur Bestimmung des Thoriums und zu seiner Abtrennung von den Seltenen Erden und aus dem Monazitsand (Verhältnis Th : Seltene Erden = 1:40, 1:16 und 1:14) verwenden S. K. Datta und G. Banerjee[3] mit Erfolg *Arylfettsäuren* wie Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure oder 1-Naphthylessigsäure. Es bilden sich basische unlösliche Thoriumsalze, die man zur *gravimetrischen Thoriumbestimmung* zum ThO_2 verglühen muß. Im p_H-Bereich von 4,4—4,8 stören die Thoriumfällung nicht: Ca, Sr, Ba, Mg, Al und Ti. Bei Anwesenheit von Co, Ni und Mn muß man umfällen. Eisen, Quecksilber und Zirkon stören. *Phenylessigsäure* eignet sich am besten zur Fällung von Thorium, weil auch in Abwesenheit von Ammoniumacetat gut filtrierbare Niederschläge erhalten werden, während bei den beiden anderen Fällungsmitteln Ammoniumacetat zur Erzielung filtrierbarer Niederschläge wesentlich ist. Noch 0,4 mg Th lassen sich damit ausfällen. Uran stört selbst bei 50fachem Überschuß nicht.

S. K. Datta und G. Banerjee[4] teilen weiter mit, daß zur Thoriumbestimmung auch *m-Jodbenzoesäure*, *2-Oxy-3,5-dijodbenzoesäure* und *2,3,5-Trijodbenzoesäure* verwendbar sind. Bei einmaliger Umfällung gelingt mit diesen drei Substanzen auch die Abtrennung des Thoriums von den Ceriterden und die Th-Bestimmung im Monazitsand. Man fällt bei Anwesenheit von Elektrolyten wie Ammoniumchlorid oder Ammoniumacetat, lediglich die Fällung des Thoriums mit m-Jodbenzoesäure ist auch ohne Elektrolytzusatz kristallin und gut filtrierbar. Zur gravimetrischen Bestimmung verglüht man zu ThO_2. Die Fällung wird quantitativ bei p_H-Werten zwischen etwa 2,8 und 3,2. Zirkonium und Eisen lassen sich durch diese Fällung nicht abtrennen und stören die Thoriumbestimmung. — *Ausführung.* Man gibt in einem 250 ml-Becherglas zur auf Kongorot neutral reagierenden Thoriumbestimmungslösung (p_H 3,5) einen geringen Überschuß einer heißen 1%igen Lösung der Natriumsalze von m-Jod-, Oxydijod- bzw. Trijodbenzoesäure und fügt noch 10 ml einer 10%igen Ammoniumacetatlösung zu. Nach etwa 7 min wird filtriert, mit 1%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen, getrocknet, zum Thoriumdioxyd

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 323—328 (1955). Government Coll., Darjeeling (Indien).

[2] Siehe auch Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Ind. chem. Soc. **31**, 397 (1954); vgl. diese Z. **149**, 157 (1956).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 38—46 (1955). Govern. College, Darjeeling (Indien).

[4] J. Indian chem. Soc. **32**, 167—172 (1955). Governm. College, Darjeeling (Indien).

verglüht und gewogen. Die Fällungen sehen blaurosa, bzw. hellgelb, bzw. rot aus. Die Verwendung alkoholischer Fällungslösungen führt zu schlecht filtrierbaren Niederschlägen.

N. K. Dutt und A. K. Chowdhury[1] geben eine volumetrische Methode der Thoriumbestimmung an, bei der man wie bei der gravimetrischen Bestimmungsmethode von A. C. Neish[2] mit *m-Nitrobenzoesäure* ausfällt, den abfiltrierten Niederschlag aber in einem Gemisch von 25 ml 40%iger Schwefelsäure und 25 ml Wasser löst, mit Titan(III)-chloridlösung im Überschuß versetzt und mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zurücktitriert. Man verfährt dabei im einzelnen nach der Bestimmungsmethode von F. L. English[3] für organische Nitroverbindungen. — Wie die Verff. feststellten, gibt auch das gravimetrische Bestimmungsverfahren von A. C. Neish[2] genaue Werte, wenn man den abfiltrierten Niederschlag zunächst mit 5%iger Fällungslösung, anschließend aber im Gegensatz zu Neish mit Alkohol wäscht und nach dem Trocknen bei 105° C als $Th(C_7H_4NO_4)_4$ wägt.

K. Brodersen

Thorium kann nach Ch. V. Banks und R. J. Davis[4] mit *Benzolphosphonsäure* bei p_H 0,5—1 quantitativ als $Th(C_6H_5PO_3)_2 \cdot 3H_2O$ gefällt werden. Die Löslichkeit der Verbindung beträgt bei p_H 0,5—1 etwa $1—0{,}1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. Alkalien, Erdalkalien, kleinere Mengen Seltener Erden und Wismut stören nicht. Der Niederschlag kann bis 180° C erhitzt werden; bei 240—300° C verliert er ein Mol H_2O und geht bei 450—650° C in $Th(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ über, welches bei 800—1000° C $2H_2O$ abgibt. Die Absorptionsspektren von $C_6H_5PO_3H_2$, $C_6H_5PO_3H^-$ und $C_6H_5PO_3^{2-}$ wurden aufgenommen. Die Dissoziationskonstanten der Benzolphosphonsäure wurden zu 0,91—0,96 für p_{K_1} und 6,41—6,51 für p_{K_2} gefunden. — *Ausführung der Bestimmung.* Zur Lösung mit 0,02—0,2 g Th gibt man 150 ml Salzsäure (1:3), erhitzt zum Sieden, fügt einen fünffachen Reagensüberschuß als 2,5%ige wäßrige Lösung hinzu und kocht 1 Std. Dann verdünnt man auf 400 ml, stellt mit konz. Ammoniak p_H 0,5—1 ein, filtriert nach einigen Stunden, trocknet bei 150° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Thorium beträgt 0,38796.

G. Denk

Die Bestimmung kleiner Mengen Thorium durch Radioaktivierung beschreibt E. N. Jenkins[5]. Das Verfahren beruht darauf, daß bei der Reaktorbestrahlung das Thorium nach der Reaktion $^{232}Th(n\gamma)\,^{233}Th$ reagiert; das gebildete ^{233}Th zerfällt mit einer Halbwertszeit von 22 min unter β^--Emission. Es läßt sich durch Aufschluß der Probe, Zugabe von ^{232}Th als Träger, doppelte Oxalatfällung und chromatographische Reinigung nach vorausgegangener Überführung in das Nitrat in hoher radiochemischer Reinheit als Thoriumoxalathydrat abscheiden und messen. Die Bestimmung von Thorium im Mikrogramm- und Submikrogramm-Bereich ist auch bei Gegenwart sehr stark störender Fremdelemente möglich, wie durch Beleguntersuchungen bewiesen wird. Bezüglich der sehr ausführlichen Arbeitsvorschrift muß auf das Original verwiesen werden.

F. Weigel

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 515—518 (1955). Univ. Coll. Science, Calcutta (Indien).

[2] J. Amer. chem. Soc. **26**, 780 (1904).

[3] J. Ind. Engng. Chem. **12**, 994 (1920); vgl. diese Z. **81**, 327 (1930).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 418—431 (1955). State College, Ames, Iowa.

[5] Analyst (London) **80**, 301—313 (1955). AERE, Harwell, Berks. (England).